

BEITRÄGE ZUR RESISTENZZÜCHTUNG
DER FICHTE UND KIEFER
GEGENÜBER VERUNREINIGTER LUFT

Alfons Pavlik

1965.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555205_0008

Beiträge zur Resistenzzüchtung der Fichte und Kiefer
gegenüber verunreinigter Luft.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
ALFONS PAVLIK
AUS
Diessen/Ammersee

München 1965



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. E. Rohmeder
2. Prof. Dr. L. Brauner

Tag der mündlichen Prüfung: 28.7.1965

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Untersuchungen über die Wirkung von Schwefeldioxyd und Fluorwasserstoff auf junge Forstpflanzen, insbesondere Fichten</u>	7
2.1 Bisherige Untersuchungen	7
2.11 Die Wirkung von Schwefeldioxyd auf Pflanzen	7
2.12 Die Wirkung von Fluorverbindungen auf Pflanzen	9
2.2 Eigene Untersuchungen	12
2.21 Versuchsmaterial	12
2.22 Methodik	17
2.221 Entwicklung einer Begasungsanlage ...,	17
2.222 Herstellung der Luft-Säure-Gemische ..	22
2.223 Bestimmung der Gaskonzentration in der Begasungsluft	27
2.23 Versuchsergebnisse	38
2.231 Bestimmung der Schädlichkeitsgrenze des Schwefeldioxyds für junge Fichtenpflanzen	38
2.232 Schwefeldioxydbegasung von "normalen" Fichtenpfropflingen und solchen, die sich phänotypisch gegen Industriegase resistent erwiesen haben	44
2.233 Untersuchungen über die Wirkung von Fluorwasserstoff auf junge Fichtenpflanzen	48
2.234 Fluorwasserstoffbegasung von "normalen" Fichtenpfropflingen und Fichtenpfropflingen, die sich phänotypisch gegen Fluorabgase resistent erwiesen haben	57
2.235 Fluorwasserstoffbegasung von Fichtenpflanzen, die mit unterschiedlichen Stickstoff- und Fluormengen gedüngt wurden	60
2.24 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse	63

	Seite
3. <u>Chemische Analysen an Fichten- und Kiefern nadeln</u>	66
3.1 Einleitung und Problemstellung	66
3.2 Analysemethoden	67
3.21 Vorbereitung des Pflanzenmaterials	67
3.22 Schwefel-Analysen	68
3.23 Fluor-Analysen	69
3.3 Untersuchungen über den Streubereich des Schwefel- und Fluorgehaltes in Fichten- und Kiefern nadeln in rauchunbeeinflussten Gebieten	70
3.31 Ergebnisse der Sulfatschwefel-Bestimmungen ..	74
3.311 Streubereich des Sulfatschwefelgehaltes in Koniferennadeln von verschiedenen bayerischen Standorten	74
3.312 Streubereich des Sulfatschwefelgehaltes in Koniferennadeln von 10 verschiedenen Bäumen eines Bestandes	76
3.32 Ergebnisse der Fluorbestimmungen	77
3.321 Streubereich des Fluorgehaltes in Koniferennadeln von verschiedenen bayerischen Standorten	77
3.322 Streubereich des Fluorgehaltes in Koniferennadeln von 10 verschiedenen Bäumen eines Bestandes	79
3.33 Diskussion der Ergebnisse	80
3.4 Untersuchungen über den SO_4 -Schwefelgehalt in den Nadeln von relativ rauchharten und rauchgeschädigten Fichten und Kiefern aus Rauchschadensgebieten des Ruhrgebietes	83
3.41 Analyseergebnisse	84
3.42 Diskussion der Ergebnisse	91

4. <u>Untersuchungen über die Wirkung von fluorhaltigen Substanzen, speziell Natriumfluorid, auf das Wachstum und die Gesundheit von jungen Fichtenpflanzen</u>	95
4.1 Bisherige Arbeiten über den Einfluß von Fluorid auf das Wachstum von Pflanzen	95
4.2 Düngungsversuch I	99
4.21 Versuchsplan	99
4.22 Versuchsdurchführung	99
4.221 Versuchsboden	99
4.222 Pflanzenmaterial	99
4.223 Düngung und Fluorzugabe	99
4.224 Analysenmethoden	101
4.23 Versuchsergebnisse	102
4.3 Düngungsversuch II	109
4.31 Versuchsplan	109
4.32 Versuchsdurchführung	109
4.321 Versuchsboden	109
4.322 Pflanzenmaterial	110
4.323 Düngung und Fluorzugabe	110
4.324 Analysenmethoden	111
4.33 Versuchsergebnisse	111
5. <u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	122
6. <u>Literaturverzeichnis</u>	125

1. Einleitung und Problemstellung

Seit Mitte des vorigen Jahrhunderts ist die Industrialisierung Westeuropas und Nordamerikas in raschem Wachstum begriffen. In Deutschland entstanden die ersten Industriestädte dort, wo Erz oder Kohle oder beides zusammen in Holze gefunden wurden, also in Sachsen in Thüringen im Berg, im Siegerland und schließlich im Ruhrgebiet. Im Gefolge dieser industriellen Entwicklung traten in zunehmendem Maße spürbare Verunreinigungen von Luft, Wasser und Boden auf. Die rasche industrielle Expansion sprengte sehr bald die örtliche Begrenzung dieser Verunreinigungen. Da sich viele genannten deutschen Industriestädte in Nachbarschaft oder in Genossenschaft mit sehr oder minder großen Waldgebieten entwickelt hatten, entstanden sehr bald umfangreiche Rauchschäden an den Wäldern. Bereits im Jahre 1907 sollen in Deutschland rund 100 000 ha Waldflächen unter Raucheinfluß gestanden haben, davon eine Fläche von 5 000 ha sogenannter durchgehender Wälder umgeben wurde (WENTZEL 1925 a). Auch heute noch scheint besonders die Forstwirtschaft unter der Einwirkung der Industriekatastrophen. Der Grund hierfür ist die weite Verbreitung und der große Flächenanteil der Nadelbäume. Etwa 1/3 der deutschen Wälder besteht aus Nadelbäumen und gerade diese sind die gegen Rauch weitaus empfindlichsten Pflanzengruppen. Allein für das Land Nordrhein-Westfalen schätzt man die heute unter Raucheinfluß stehende Waldfläche auf 20 000 ha, auch in der Tschechoslowakei sollen 10 000 ha Waldfläche betroffen sein und in zahlreichen anderen Ländern dürfte es sich ebenfalls um große Waldgebiete handeln (WENTZEL 1925 a). Die Rauchschaadenforschung war daher schon früher und ist auch heute noch für die Forstwirtschaft von großer Bedeutung. So ist es nicht verwunderlich, daß die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen und Veröffentlichungen über die Wirkung

von Luftverunreinigungen auf ihre Umwelt von Forstleuten stammen, und zwar aus dem Harz und aus Sachsen, wo die Wälder infolge der Nähe der Industrieanlagen schon früh und auf großen Flächen durch Abgase beeinflusst wurden. Die erste derartige Veröffentlichung beschäftigt sich mit den Waldschäden in der Umgebung einer Silberhütte im Harz (ANONYM 1845). Weitere ähnliche Beobachtungen wurden von STÖCKHARDT (1850) über die Silberhütten in Muldenhütten/Sachsen veröffentlicht; umfassender berichtete STÖCKHARDT 1871 über die "schädliche Einwirkung des Hütten- und Steinkohlenrauches auf das Wachstum der Pflanzen, insbesondere der Fichte und Tanne". Spätere forstliche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Wirkung der "schwefligen Säure" (v.SCHRÖDER 1872) und mit der "Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die oberharzer Hüttenrauchschäden" (v.SCHRÖDER und REUSS 1883). Als Nachfolger von Stöckhardt und v.Schröder auf dem Lehrstuhl für Pflanzenchemie an der Forsthochschule Tharandt setzte WISLICENUS (1901, 1914) die Untersuchungen über Industrieabgase fort, während sich zu gleicher Zeit NEGER, der Inhaber des Tharandter Lehrstuhls für Forstbotanik mit der pflanzenphysiologischen Wirkung der Rauchgase beschäftigte (NEGER und LAKON 1914, NEGER 1916 a und b, NEGER 1919).

Neben der jahrzehntelang vorwiegend an der Forstlichen Hochschule in Tharandt betriebenen Rauchschadensforschung begann man nach und nach auch an anderen Orten die Wirkungen der Industrieabgase auf Pflanzen, insbesondere in der Landwirtschaft zu untersuchen (u.a. FREYTAG 1868, HASELHOFF und LINDAU 1903, WIELER 1905, SORAUER 1911). Spätere zusammenfassende Darstellungen mit umfangreichen Literaturangaben über Industrieabgase und deren Wirkung auf Pflanzen stammen von STOKLASA (1923), E. HASELHOFF (1932), E. HASELHOFF, G. FIEBELANN und W. HASELHOFF (1932) und von TIEGS in SORAUERS Handbuch der Pflanzenkrankheiten (6. Aufl., 1934; eine Neubearbeitung des Abschnittes "Rauchschäden" soll im Rahmen der 7. Auflage dieses Handbuches erscheinen).

Während also im deutschen Schrifttum fast 30 Jahre lang keine zusammenfassende Darstellung auf diesem Gebiete mehr erschien, wurden in USA mehrere Sammeldarstellungen unter Berücksichtigung von Hunderten von Einzelarbeiten, vor allem der letzten 15 Jahre, veröffentlicht:

THOMAS 1951, McCABE 1952, sowie MAGILL, HOLDEN u. ACKLEY: "Air Pollution Handbook" 1956.

Der weitaus größte Teil all dieser Veröffentlichungen beschäftigt sich mit der Ausbreitung und chemischen Untersuchung der Rauchgase, mit deren Wirkung auf Pflanzen und der Diagnose von Rauchschäden. Nur ganz vereinzelt finden sich Hinweise darauf, wie man von forstlicher Seite Gegenmaßnahmen zur Verhütung von Rauchschäden treffen könnte. Dabei verspricht die Düngung, vor allem die Kalkung der unter Raucheinfluß stehenden Waldflächen eine Verringerung der über den Boden hervorgerufenen Schäden (WIELER 1912, NEMEC 1957, WENTZEL 1959). Etwas zahlreicher sind die Angaben über die Wahl geeigneter, relativ rauchharter Holzarten, die zwar häufig keine großen Holzmassen produzieren, aber doch eine Bewaldung oder wenigstens parkartige Begrünung in Industriegebieten ermöglichen (PELZ 1956 u. 1958, KISSER 1960). Bei den verschiedenen Untersuchungen haben sich häufig sehr große Unterschiede in den sog. "Resistenzreihen" ergeben; in den letzten Jahren wurde aber als Erklärung dafür die unterschiedliche Empfindlichkeit der einzelnen Holzarten in Abhängigkeit von der Konzentration der Aogase sowie in Abhängigkeit von Entwicklungszustand und Nährstoffversorgung der Pflanzen genannt (PELZ 1956, van HAUT und STRATMANN 1960, van HAUT 1961, GUDERIAN 1961). Die in Rauchschadensgebieten häufig beobachteten individuellen Resistenzunterschiede ein und derselben Holzart (BOHMEDER 1954, PELZ 1955 u. 1958, KRUSCHWITZ 1957) könnten zum Ausgangspunkt für eine Resistenzzüchtung gegen Rauchgase werden, falls die beobachteten Individualunterschiede erblich fixiert sind (KRÜGER 1951 u. 1952, BOHMEDER 1954 u. 1959). Auf dem Wege der positiven Massenauslese könnten aus großen, unter Raucheinfluß stehenden Populationen, die

relativ gesündesten Individuen ausgewählt und durch Entnahme von Reisern und anschließende Pflropfung auf normale Unterlagen derselben Holzart vermehrt werden. Schließlich könnten als Endziel genetisch rauchresistente Pflropflinge in Samenplantagen zusammengefaßt werden und dort zur Gewinnung von Saatgut einer rauchresistenten Baumrasse führen (ROHMEDER, MERZ und SCHÖNBORN 1962).

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen soll geklärt werden, ob sich die vom Münchener Institut für Forstsamenkunde und Pflanzenzuchtung bereits seit dem Jahre 1957 inmitten von Industriezentren ausgewählten phänotypisch relativ rauchresistenten Nadelbäume bzw. deren vegetative Nachkommen (Pflropflinge) bei künstlicher Begasung mit SO_2 und HF widerstandsfähiger erweisen als die Pflropflinge von "normalen", beliebigen Fichten, d.h. ob sie eine höhere SO_2 - bzw. HF-Konzentration als die normalen Vergleichspflanzen ertragen, ehe sichtbare Schäden auftreten. Nur wenn dies der Fall ist, sind die ausgewählten resistenten Fichten auf erblicher Grundlage widerstandsfähiger und daher als Ausgangsmaterial für weitere Zuchtungs-schritte brauchbar. Zur Bearbeitung dieser Problemstellung war es jedoch notwendig, zuerst diejenigen SO_2 - bzw. HF-Konzentrationen herauszufinden, welche bei jungen Fichtenpflanzen im Laufe einer ein- bis dreiwöchigen Begasung die ersten sichtbaren Schäden hervorrufen; diese Gaskonzentration wird als "Dosis toxica" bezeichnet. Mit größter Wahrscheinlichkeit treten aber schon bei niedrigeren Konzentrationen für das Auge nicht erkennbare, mit empfindlichen Meßgeräten jedoch feststellbare Beeinträchtigungen des Stoffwechsels der Pflanzen, insbesondere der Transpiration, Assimilation und Atmung ein.

Mit den bei diesen Versuchen ermittelten Grenzkonzentrationen, sowie höheren SO_2 - und HF-Konzentrationen, sollten dann vergleichsweise "normale" Fichten- und Kiefern-pflropflinge, deren Reiser von beliebigen Fichten und Kiefern aus rauchschadensfreien Gebieten stammen sowie vergleichsweise diejenigen Fichten- und Kiefern-pflropflinge begast

werden, deren Reiser von phänotypisch rauchresistenten Fichten und Kiefern entnommen worden waren.

Außer dem Schwefeldioxyd, das die wohl im weitesten verbreitete Luftverunreinigung darstellt, tritt in manchen Industriegebieten (z. B. in der Nähe von Glashütten, Aluminiumwerken, Ziegeleien, chemischen Werken u. a.) auch das Fluor in seinen Verbindungen als sehr starkes Pflanzengift auf. Die Wirkung der gasförmigen Fluorverbindungen (z. B. HF , SiF_4 u. a.) erstreckt sich in erster Linie auf die oberirdischen Teile der Pflanze. Darüber hinaus besteht aber der Verdacht, daß in der Nähe von Fluor emittierenden Fabriken die Wildestockung nicht nur durch gasförmige Fluorverbindungen über Nadeln und Blätter, sondern auch durch die Aufnahme von Fluorverbindungen über die Wurzeln aus dem Boden beeinträchtigt wird, da bestimmte Fluorverbindungen sowohl als Staube als auch in Regenwasser selbst in den Bäumen zwängen. Es soll daher evaluiert werden, inwieweit Fluorverbindungen in Böden die Gesundheit junger Fichtensammlungen beeinflussen und durch welche Fluorquellen Störungen entstehen können. Dabei ist ferner von Interesse, ob sich Schäden als Folgen einer Fluoraufnahme aus dem Boden durch besonders reichliche Nährstoffversorgung der Fichtensammlungen oder wenigstens abschwächen lassen.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Univ.-Prof. Dr. G. Schneider, Direktor des Instituts für Forstszamenkunde und Pflanzenzüchtung der Forstlichen Forschungsanstalt München, es sei mir erlaubt, ihn auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen, nicht nur für die Überlassung des interessanten Themas und die vielen Anregungen, sondern auch für die jederzeit gewährte wohlwollende Unterstützung und materielle Hilfe. Zu großem Dank verpflichtet bin ich ferner Herrn Professor Dr. W. Laatsch, Direktor des Botanischen Instituts der Forstlichen Forschungsanstalt, für die Überlassung eines Arbeitsplatzes in seinem Institut und viele

Ratschläge, ferner Herrn Prof. Dr. B. Huber, Direktor des Forstbotanischen Instituts der gleichen Anstalt, sowie den Herren Priv.-Doz. Dr. J. Wehrmann und Herrn Dr. W. Merz für ihre Beratung in Spezialfragen. Auch den Mitarbeitern des Instituts für Forstsamenkunde und Pflanzenzüchtung sage ich besten Dank für die mir gewährte Unterstützung, ganz besonders der technischen Assistentin Frl. Barbara Ibel.

2. Untersuchungen über die Wirkung von Schwefeldioxyd und Fluorwasserstoff auf junge Forstpflanzen, insbesondere Fichten

2. 1 Bisherige Untersuchungen

2. 11 Die Wirkung von Schwefeldioxyd auf Pflanzen

Bei der Gewinnung von Wärme und Energie aus Kohle oder Öl wird der in den Brennstoffen vorhandene Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrannt und mit den Abgasen in die Luft ausgestoßen. Auch bei zahlreichen Hüttenprozessen, insbesondere bei der Röstung schwefelhaltiger Erze, außerdem bei vielen Zweigen der chemischen Industrie tritt Schwefeldioxyd als Luftverunreinigung auf. Wenn daneben auch andere, für die Pflanzen in weit geringeren Konzentrationen schädliche Gase bekannt sind, haben sie niemals eine so große Verbreitung und weltweite Bedeutung, wie das Schwefeldioxyd.

So kommt es, daß die "schweflige Säure" und ihre Einwirkung auf Pflanzen schon früh eingehend untersucht und in einer Monographie dargestellt wurde (WIELER 1905). Zahlreich sind die Einzelveröffentlichungen, die sich in den letzten 60 Jahren mit diesem Problem befaßten. Während sich nur ganz wenige Arbeiten mit der Verhütung von SO_2 -Schäden beschäftigen, gibt es eine sehr große Anzahl von Arbeiten über die Diagnose der SO_2 -Einwirkung auf Pflanzen. Aus der Fülle der Literatur, die sich mit der Erkennung von SO_2 -Schäden an Pflanzen beschäftigt, seien nur einige wenige Arbeiten herausgegriffen: z. B. die Beurteilung von Fleckenbildungen (DÖRRIES 1932), die mikroskopische und mikrochemische Untersuchung (BREDEMANN und RADELOFF 1933 b), sowie die chemische Untersuchung der Pflanzen auf ihren Schwefelgehalt (BREDEMANN u. RADELOFF 1933 a, BALKS 1953).

Schon sehr früh beschäftigte man sich auch mit der Frage der Unterscheidung von SO_2 -Schäden und Schäden an Pflanzen, welche durch andere Luftverunreinigungen verursacht wurden; wenn dieses Problem auch in Einzelfällen gelöst

sein dürfte (z. B. die Unterscheidung von SO_2 - und F-Schäden auf dem Wege der Blattanalyse), bleibt doch gerade auf diesem Gebiet noch sehr viel zu tun.

Um die einzelnen Schadensbilder genauer studieren und untereinander vergleichen zu können, begab man schon vor Jahrhunderten mit sog. "künstlichen Begasungen" von Pflanzen: In Glasglocken oder Kleidgewächshäusern wurden Pflanzen unter mehr oder weniger definierten Bedingungen einer Luft ausgesetzt, die durch verschiedene pflanzenschädliche Gase künstlich "verunreinigt" war (z.B. WISLICENUS 1914). Schließlich benutzte man fertige Begasungen nicht nur zur Erzeugung bestimmter Schadensbilder, sondern auch zum Studium der pflanzenphysiologischen Wirkungen der Luftverunreinigungen (WEHNER 1928, HEILING 1933, THOMAS u. HILL 1937, THOMAS et al. 1944, KATZ 1949 u. 1952, KELLER 1958). Diese früheren Begasungen erstreckten sich im allgemeinen nur über sehr kurze Zeiträume und mußten daher mit relativ hohen Giftgaskonzentrationen durchgeführt werden, um an den Pflanzen deutliche Wirkungen hervorzuufen. Aus all diesen früheren Begasungsversuchen konnten daher keine oder nur falsche Schlüsse über die niedrigsten gerade noch schädigenden Konzentrationen (Grenzkonzentration oder Reizschwelle) bezogen werden. Erst die Verfeinerung der Versuchsmethodik (kontinuierliche Mischung zweier Gase im Verhältnis 1 : 1 000 000 und darunter, Verbesserung der Belüftungs- und Beleuchtungstechnik, usw.) ermöglichte langfristige Begasungsversuche und damit die Bestimmung derjenigen Gaskonzentration, die von den Pflanzen über lange Zeit hinweg ohne Schaden ertragen wird (KELLER 1958, van HAUF u. STRATMANN 1960, ZAHN 1961).

Diese etwa gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß von den meisten Pflanzen $0,4 \text{ mg SO}_2 \text{ m}^3$ Luft (als Halbstanddurchschnittswert) ohne Schaden vertragen wird. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde schließlich von der VDI-Kommission "Reinhaltung der Luft" im Herbst 1961 für SO_2 ein vorläufiger MIK-Wert

(= maximal erlaubte Immissionskonzentration) festgelegt, und zwar $0,5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3 \text{ Luft}$ ($\sim 0,2 \text{ cm}^3 \text{ SO}_2/\text{m}^3 \text{ Luft}$, $\sim 0,2 \text{ ppm SO}_2$) als langfristig erlaubter Dauerwert bzw. im Falle kurzfristiger höherer Einwirkungen jeweils einmal ein Halbstundenwert von $0,75 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3 \text{ Luft}$ ($\sim 0,3 \text{ cm}^3 \text{ SO}_2/\text{m}^3 \text{ Luft}$, $\sim 0,3 \text{ ppm SO}_2$) innerhalb von 3 Stunden, während denen der MIK- Dauerwert nicht überschritten werden darf.

2. 12 Die Wirkung von Fluorverbindungen auf Pflanzen

Fluorwasserstoff und einige andere Fluorverbindungen gelangen vor allem mit den Abgasen von Aluminiumwerken und anderen Metallhüttenbetrieben, von Ziegeleien, Glasfabriken und verschiedenen Verkehren der chemischen Industrie in die Luft. Viel später als beim SO_2 wurde die Bedeutung der Fluorverbindungen erkannt, vor allem deswegen, weil sie stets in viel geringerer Konzentration als das SO_2 auftreten. Der schädliche Einfluß der Fluorverbindungen auf das Pflanzenwachstum wird erst seit etwa zwei Jahrzehnten, jetzt aber mit ständig steigender Intensität, eingehender untersucht.

Einen Überblick über alle mit dem Fluor zusammenhängenden Fragen gibt SCHIMMANN Monographische Biochemie und Physiologie des Fluors und der industriellen Fluor-Gaschädigung, die in ihrer 1. Auflage (1951) nur etwa 500 Literaturangaben für die Zeit von 1932 - 1950 enthält, in ihrer 2. Auflage (1956) aber allein durch die Hinzunahme von 1950-1955 erschienenen Veröffentlichungen auf nahezu 1200 Literaturangaben anwuchs. Einen Teil der seither erschienenen Arbeiten referierte GARDER (1960), die neuere Literatur über die Bestimmung des Fluorwasserstoffgehaltes der Luft stellte BUCK (1960) zusammen.

Bei der Einwirkung von Fluorverbindungen auf Pflanzen treten häufig Verätzungen, Fleckenbildungen und allgemein Verfärbungen der Blätter und Nadeln auf. Diese Erscheinungen werden häufig zur Diagnose von Fluorverbindungen herangezogen (z. B. MASSEY 1952). HÖLTE (1960) weist insbesondere

auf typische löffelartige Aufwölbungen der Blattränder und auf Blattnekrosen hin; BURSCHE (1955) verwendet die mikroskopische Untersuchung der Blätter zur Diagnose von Fluorrauchschäden. BREDEMANN und RADELOFF (1933 b) weisen Fluor in Pflanzen mikrochemisch durch Kristallfällung als Na_2SiF_6 nach. Am häufigsten wird heute jedoch die quantitative Bestimmung des Fluors im Pflanzenmaterial zur Diagnose verwendet (MILLER et al. 1948 u. 1952, GISIGER 1955, WENTZEL 1958 b). Um einerseits typische Fluorschadenssymptome an Vergleichsmaterial zu erzeugen und um andererseits die niedrigste gerade noch schädliche HF-Konzentration (Grenzkonzentration) zu ermitteln, begann man schon sehr früh, Pflanzen mit bestimmten HF-Luft-Gemischen zu begasen. Dabei fand WISLICENUS (1914), daß HF-Luft-Gemische von 1 : 500 000 noch pflanzenschädlich sind. HEILINGÖTTER (1927) hält dagegen Verdünnung des Fluorwasserstoffs von 1 : 300 000 oder darunter für unschädlich. Nach THOMAS (1951) sollen 0,05 ppm HF (= 0,05 parts per million) für Pflanzen unbeschränkt verträglich sein. Zahlreiche weitere Arbeiten über Begasungsversuche mit Fluorwasserstoff wurden vor allem in USA im letzten Jahrzehnt veröffentlicht (u. a. GRIFFIN und BAYLES 1952, MAVRODINEANU 1954). Auch gegenüber Fluorwasserstoff zeigen einzelne Pflanzenarten eine sehr unterschiedliche relative Resistenz. Von mehreren amerikanischen Autoren wurde auf die außerordentliche Empfindlichkeit der Gladiolen gegenüber Fluorwasserstoff hingewiesen, sodaß die Gladiole heute häufig als das Haupttestobjekt verwendet wird (COMPTON und REMMERT 1951, MILLER 1952). Ebenso wie beim Schwefeldioxyd zeigte sich auch beim Fluorwasserstoff, daß die Resistenz der einzelnen Pflanzen nicht nur von inneren Faktoren (vgl. THÜMLER 1941), sondern auch von zahlreichen äußeren Faktoren beeinflußt wird. Jahreszeit, Pflanzenalter und Entwicklungszustand verändern die Empfindlichkeit der Pflanzen. BRENNAN et al. (1950) wiesen auf die Zusammenhänge zwischen dem Ernährungszustand der Pflanzen und dem Grad der Schädigung hin. DAINES et al. (1952) zeigten, daß

gut mit Stickstoff versorgte Pflanzen bei Fluorwasserstoffbegasung widerstandsfähiger waren als Pflanzen mit geringerer Stickstoffversorgung; ebenso unterschieden sich die Pflanzen mit unterschiedlicher Phosphor- und Calcium-Versorgung in ihrer Widerstandskraft gegenüber Fluorwasserstoffeinwirkungen. In derselben Veröffentlichung wurde auch darauf hingewiesen, daß die schädigende Wirkung des Fluorwasserstoffs auf die Pflanzen bei hoher Luftfeuchtigkeit erhöht wird.

2. 2 E i g e n e U n t e r s u c h u n g e n

2. 21 Versuchsmaterial

Zur Durchführung der nachfolgend beschriebenen Be-
gasungsversuche sowie der chemischen Nadelanalysen (Teil
3) benötigten wir nicht nur normale in rauchfreien Gebie-
ten gewachsene Fichten- und Kiefernpflanzen, sondern vor
allem Nadelbaummaterial aus Industriegebieten, das trotz
langanhaltender Einwirkung von Abgasen relativ gesund ge-
blieben ist. Während Versuchsmaterial aus rauchfreien Ge-
bieten in jedem Forstpflanzgarten beschaffbar ist und für
unsere Versuche meist aus dem Forstlichen Versuchsgarten
Grafrath bei München geliefert wurde, bereitet die Be-
schaffung rauchresistenten Materials in stark rauchbeein-
flußten Gebieten große Schwierigkeiten. Inmitten von Rauch-
schadensgebieten wurden nach tagelangem Suchen einzelne
Fichten und Kiefern gefunden, die innerhalb einer stark
rauchkranken Population relativ gesund und leistungsfähig
geblieben sind. Von solchen phänotypisch rauchresistenten
Fichten und Kiefern wurden Ppropfreiser entnommen, die
auf beliebige, meist 2- bis 4-jährige Unterlagen gepfropft
wurden. Die Ppropflinge wuchsen im Versuchsgarten Grafrath
zwei bis drei Jahre, bevor sie für unsere Versuche verwendet
wurden.

Die phänotypisch rauchresistenten Fichten und Kiefern in
Rauchschadensgebieten wurden von Herrn Forstmeister A. v.
Schönborn vom Institut für Forstsamenkunde und Pflanzen-
züchtung der Forstlichen Forschungsanstalt ausgelesen, der
unter Mitwirkung von Waldfacharbeiter Menzinger auch die
Propfreiser beschaffte und die Ppropfung durch Garten-
meister Kraft veranlaßte. Für diese wertvolle Hilfe sage
ich auch hier herzlichen Dank.

Für unsere Untersuchungen wurden zwei Rauchschadensgebiete
ausgewählt:

- a) das Ruhrgebiet, mit überwiegenden Schwefeldioxydrauch-
schäden,
- b) Die Umgebung von Töging (Oberbayern), mit überwiegendem
Fluorabgasschaden.

Im Ruhrgebiet ist wahrscheinlich Schwefeldioxyd der Hauptschadstoff; bei der Vielzahl und Vielseitigkeit der Industriewerke sind aber andere giftige und pflanzenschädliche Abgase zweifellos da und dort beigemischt.

Für die Auswahl der resistenten Fichten und Kiefern waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

- a) relativ gesunde, noch leistungsfähige Individuen aus Populationen, deren Glieder infolge Einwirkung von Industrieabgasen zum größten Teil abgestorben oder zumindest stark rückgängig sind;
- b) reichliche Samenmasse, bei Fichte mindestens vier bis fünf, bei Kiefer mindestens drei gesunde, voll grüne Nadeljahrgänge;
- c) junges Alter der auszuwählenden Bäume, um blühfähige Reiser für die Pflropfung gewinnen zu können, da die Pflropfung später, falls sich deren Resistenz als genügend bewährt erweist, in einer Samenplantage vereinigt werden sollen.

Auswahl relativ rauchresistenter Fichten und Kiefern im westdeutschen Industriegebiet mit überwiegend Schwefeldioxydrauchschäden

Im Februar/März 1957 und im November 1958 wurden im westdeutschen Industriegebiet nach Schwefeldioxyd resistente Fichten und Kiefern abgesucht. Nur wenige Objekte waren für die Auswahl geeignet. In unmittelbarer Umgebung starker rauchschadensquellen findet im allgemeinen sowohl die Fichte als auch die etwas rauchhärtere Kiefer überhaupt keine Lebensbedingungen mehr. Selbst die wegen ihrer jährlichen Lauberneuerung weit widerstandsfähigeren Laubbäume sind hier - auf die Dauer gesehen - meist dem Tode geweiht oder fristen ein kümmerliches Dasein.

Im Februar 1957 wurden insgesamt 10 Fichten und 7 Kiefern ausgewählt. Die Untersuchungen im Herbst 1958 erbrachten 16 Fichten und 13 Kiefern. Da sich bei späterer nochmaliger Überprüfung nicht alle ursprünglich ausgewählten Kiefern als geeignet erwiesen, stehen gegenwärtig 26

phänotypisch resistente Fichten- und 14 ebensolche Kiefernklone zur Verfügung. Die Auswahlbaume wurden genau beschrieben soweit als möglich fotografiert und mit Ölfarbnummern und Ölfarbringen dauerhaft gekennzeichnet.

Abb. 1 zeigt rechts einen Zweig der Auswahlfichte Nr. 26 und links einen Zweig einer stark geschädigten Fichte aus der unmittelbaren Nachbarschaft von Fichte Nr. 26. Solches Zweigmaterial, nämlich von relativ gesunden und schwer rauchkranken Fichten wurde zur chemischen Untersuchung gesammelt. Der Zweig des stark geschädigten Baumes hat nur noch stark verkürzte Nadeln des letzten Jahrganges, alle früheren Nadeljahrgänge sind abgefallen.



Abb. 1

Links ein Zweig einer stark SO_2 -geschädigten Fichte mit kleinen Nadeln und kurzen Trieben, nächst Fichte 26; rechts ein Zweig der resistenten Fichte 26 mit wesentlich größeren Nadeln, längeren Trieben und mehr Nadeljahrgängen.

(Foto A. v. Schönborn)

Die Untersuchung von Kiefernbeständen in stark rauchbeeinflussten Beständen erforderte besondere Sorgfalt. Die Schwierigkeit der Auswahl geeigneter Bäume ergab sich aus der Tatsache, daß die Kiefernpopulationen in ihrer Widerstandskraft gegen Industriegase offenbar keine so großen individuellen Unterschiede aufweisen wie Fichtenpopulationen.

Immerhin konnten auch einige phänotypisch resistente ältere Kiefern gefunden werden. Ein wertvolles Ergebnis brachte diese Suche in der Nähe von Recklinghausen. Aus dem gleichmäßigen Graugrün der umliegenden Bestände hob sich in der Nähe der Abraumhalden der Zeche Augusta-Victoria ein frischeres Grün eines Einzelbestandes hervor. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, daß in diesem Bestand neben einer Mehrzahl stark rauchscha- densgezeichneter Kiefern auch Kiefern zu finden waren, die sich durch ihre frische Nadelfarbe und durch eine größere Anzahl gesunder Nadeljahrgänge hervorhoben. Vor allem aber ist die stark unterschiedliche Länge der Nadeln auffallend, die in Abb. 2 zu erkennen ist.

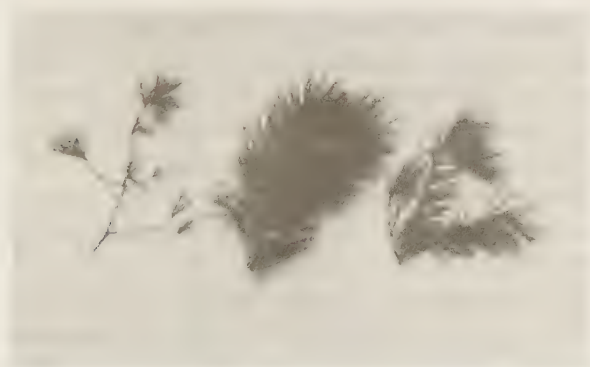


Abb. 2

Links ein Zweig einer stark rauchgeschädigten Kiefer, rechts Zweig einer relativ resistenten Kiefer; in der Mitte Zweig einer Schwarzkiefer (*Pinus nigra* Arn.)

(Foto: A. v. Schönborn)

Auswahl relativ fluorresistenter Fichten im Gebiet von Töging (Oberbayern) mit überwiegenden Fluorabgasschäden

In der Zeit vom 31. 3. - 2. 4. 58 wurde in dem an die Vereinigten Aluminiumwerke Töging angrenzenden Waldgebiet nach Fichten gesucht, die sich gegen fluorhaltige Abgase inmitten eines sterbenden Bestandes als lebensfähig erwiesen haben.

Nach gründlicher Überprüfung aller im stärksten Einflußbereich der Abgase des Werkes gelegenen Bestände wurden in der Hauptschadenzone östlich der Industrieanlagen 10 Fichten ausgewählt, die in einem stark geschädigten Bestand relativ gesund und wüchsig geblieben sind.

Ergebnis der Baumauswahl

Im Ruhrgebiet wurden insgesamt 26 phänotypisch resistente Fichten und 14 ebensolche Kiefern ausgesucht.

In Töging wurden 10 phänotypisch gegen Fluorabgase resistente Fichten ausgelesen.

Bei der Auswahl der Zuchtbaume im Ruhrgebiet wurde beobachtet, daß die individuellen Unterschiede in der Rauchhärte bei der Fichte erheblich größer sind als bei der Kiefer. Letztere ist zwar als Baumart an sich rauchhärter als die Fichte; innerhalb eines im Rauchgebiet liegenden Kiefernbestandes sind die Bäume jedoch weitgehend uniform und einheitlich gleichmäßig geschädigt. Trotzdem konnten besonders bei Überprüfung der Nadellänge und der Dichte der Benadelung einige Kiefern ausfindig gemacht werden, bei denen Aussicht auf größere Rauchwiderstandsfähigkeit besteht.

Von sämtlichen ausgewählten Bäumen wurden Pfropfreiser gewonnen und diese im Grafrather Forstlichen Versuchsgarten gepfropft. Während es bei den Pfropfreisern der Fichte gelang, die im Grafrather Gewächshaus üblichen Anwuchsprozente von über 90 % zu erreichen, waren bei der Kiefer die sonst bei dieser Baumart üblichen Anwuchsprozente nicht zu erreichen. Ein Teil der vorhandenen Pfropflinge wurde für die nachstehend beschriebenen Begasungsversuche verwendet. Als Vergleichsmaterial hierzu wurden Fichten- und Kiefernpropflinge und normale 3-jährige aus Samen erzogene Fichten- und Kiefernpflanzen verwendet, die im Grafrather Garten gewachsen sind. Die Reiser der normalen Fichten- und Kiefernpropflinge stammten aus gesunden oberbayerischen Beständen.

2. 22 M e t h o d i k

2. 221 Entwicklung einer Begasungsanlage

Einfache Versuchsanordnungen zur künstlichen Begasung von Topfpflanzen und damit zur Beobachtung von Industrie-Rauchschaden wurden bereits um die Jahrhundertwende gebaut. STOCKHARDT (1871) und v. SCHRÖDER (1872) benutzten einen, über eine kleine Freilandpflanze (oder auch Topfpflanze) gestulpten Glaskasten oder eine Glocke aus Glas, unter der die Luft mit einer auf den ganzen Raum berechneten Menge schwefliger Säure von einem Punkt aus, also mit örtlich weitaus zu hoher Konzentration, einmal oder - nach Erfordernis - wiederholt beschickt wurde. v. SCHRÖDER und SCHMITZ-DUMONT (1896) haben später dem Raucherkasten eine besondere Form gegeben mit dem Zweck, die Wirkung der schädlichen Gase auf den Boden und damit auf die unterirdischen Pflanzenteile auszuschließen. WISLICENUS erbaute in Tharandt 1914 mit einem Aufwand von 10 000 Mark ein großes Rauchversuchshaus. In Amerika wurden teilweise ähnliche Einrichtungen benutzt, wie sie auch Stockhardt und v. Schroder verwendeten, z. T. wurden aber inzwischen großzügige und kostspielige Apparaturen für die Begasung von Pflanzen entwickelt.

Gegen einen Teil dieser Versuchsanordnungen kann der Einwand erhoben werden, daß die Versuchspflanzen unter den engen Glasgefäßen oder in den Glaskasten in Verhältnissen leben, die den natürlichen Lebensbedingungen der Pflanzen nicht voll entsprechen. Soweit es sich um kurzfristige Gasaustauschmessungen handelt, sind solche Methoden sicherlich angebracht. Will man dagegen die Wirkung von verschiedenen Abgasbestandteilen auf mehrere Pflanzen über einen längeren Zeitraum (mehrere Tage) beobachten, so muß man für sämtliche Pflanzen erträgliche Bedingungen schaffen.

Für unsere Zwecke war es nötig, einen Begasungskasten mit nicht allzu hohen Kosten zu entwickeln, der folgende Bedingungen erfüllt:

- a) In dem Kasten sollen mehrere (mindestens 6) junge Pflanzen gleichzeitig unter solchen Bedingungen

untergebracht werden, daß sie ausreichende Lebensbedingungen finden, sich also z. B. ohne Begasung längere Zeit normal entwickeln können.

- b) Der Kasten soll die kontinuierliche Begasung mit verschiedenen Gasarten in genau feststellbaren Konzentrationen ermöglichen und zwar so, daß an allen Stellen des Luftraumes annähernd gleich hohe Konzentrationen herrschen.

Die Bauart des von uns entwickelten Begasungskastens ist aus den Abbildungen 3 und 4 ersichtlich. Das Gerüst des Kastens wurde aus gedämpftem Buchenholz erstellt. Die Gesamthöhe des Kastens beträgt 160 cm. Der Gas- oder Versuchsraum hat auf einer Holzbodenfläche von 110 x 150 cm = 1,65 m² eine Höhe von 80 cm und damit ein Gesamtvolumen von 1,32 m³. Der Versuchsraum ist seitlich und nach oben durch eingekittetes starkwandiges Fensterglas abgeschlossen. Alle Oberflächen der Innenseite des Versuchsraumes und zwar sowohl Glas als auch Holz bedurften einer besonderen Behandlung, da unter anderem auch flüornhaltige aggressive Verbindungen, besonders Fluorwasserstoff, verwendet werden sollten, welche Glas stark angreifen würden. Die Fenster würden nach kurzer Zeit undurchsichtig. Außerdem würde bei diesem Ätzzvorgang flüchtiges Siliciumtetrafluorid entstehen, das die Genauigkeit der Versuche beeinträchtigen würde. Auf Grund von verschiedenen Vorversuchen mit Paraffin und Schutzmitteln auf Kunstharzbasis erwies sich ein DD-Lack (Desmodur-Desmophen) am günstigsten. Sämtliche Innenflächen des Versuchsraumes wurden zweimal mit DD-Lack gespritzt. Der Lack haftet gut auf dem Glas und setzt die Lichtdurchlässigkeit des Fensterglases nicht wesentlich herab. Das Holz wurde ebenfalls gespritzt, um die Absorption der Gase durch das Holz möglichst zu verhindern. Außerdem wird durch den Lacküberzug der Innenflächen eine leichtere Reinigung ermöglicht.

Im Boden des Versuchsraumes befinden sich sechs gleichgroße, runde, gleichmäßig angeordnete Öffnungen mit einem Durchmesser von 25 cm. Diese Öffnungen werden durch eine

Besonders konstruierte Vorrichtung, die es ermöglicht, den oberirdischen Teil der Pflanzen ohne Beeinflussung des Bodens zu begasen, nach außen abgeschlossen (Abb. 4). Im Versuchsraum befindet sich nur der oberirdische Teil der Pflanze. Die Töpfe stehen auf verstellbaren Trägern, die auf einem Zwischenboden unterhalb des Versuchsraumes stehen. Die Pflanzen können ohne Schwierigkeiten außer-

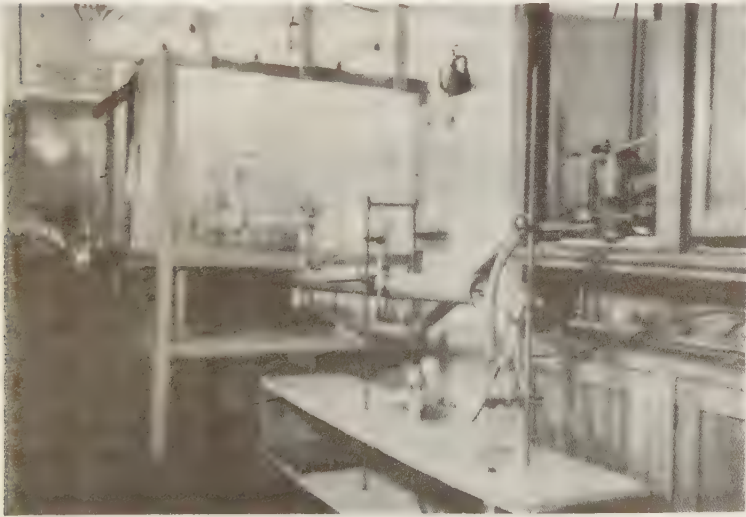


Abb. 3
Gesamtansicht der Begasungsanlage

halb des Begasungsraumes gegossen werden. Auf einer der beiden Längsseiten des Versuchsraumes befindet sich in der Mitte eine Türe, die ein bequemes Arbeiten (z. B. beim Einsetzen der Versuchspflanzen und bei allen Änderungsarbeiten im Begasungsraum) ermöglicht. Alle Fugen, in denen Holz auf Holz stößt, wurden durch gepreßten Moosgummi abgedichtet.

Um eine ausreichende Lüfterneuerung zu erreichen und eine zu starke Erwärmung des Versuchsraumes zu vermeiden, wird in der Versuchsanlage ein starkes Gebläse verwendet. Das Gebläse wird dabei als Absaugvorrichtung benutzt. Im Versuchsraum herrscht also während des Betriebes ständig

ein geringer Unterdruck. Die Frischluft wird durch 5 Kamine, von denen sich vier in den Ecken des Versuchsaumes befinden, angesaugt. Diese vier Kamine ragen senkrecht durch den Boden des Versuchsaumes in die Kammer. Sie bestehen aus Zinkblechrohren mit einem Durchmesser von 4,5 cm und sind vor der Inbetriebnahme mit DD-Lack überzogen worden. Um eine gründliche Durchmischung der Luft im Raume zu erreichen, wurde die günstigste Höhe der Kamine durch Rauchversuche ermittelt. Die Absaugöffnung für die Begasungsluft befindet sich in der Bodenmitte des Begasungskastens. Das Gebläse ist auf dem Zwischenboden montiert.



Abb. 4

Fichtenpflanze im Begasungskasten mit Abdichtungsvorrichtung am Stamm der Pflanze; die Wurzeln in den Töpfen befinden sich außerhalb des Begasungskastens.

45 cm über der Absaugöffnung mündet der seitlich durch den Boden zuerst schräg, im letzten Drittel senkrecht einge-

führte 5. Kamin (siehe Abb. 4) in den Ansaugstutzen eines Ventilators. Der Ventilator ist an der Decke des Versuchsraumes befestigt und hat den Zweck, besonders die durch den Kamin 5 ausströmende Luft gründlich zu durchmischen. Das Absauggebläse fördert ca. 1 cbm Luft/min. Die Luft im Versuchsraum wird also in ungefähr 1,5 min. erneuert.

Während des Betriebes betrug die Temperatur im Versuchsraum bei voller Beleuchtung im Winter ca. 22 - 23° C, im Hochsommer 25 - 27° C. Im Laufe eines Tages schwankten die Temperaturen um nicht mehr als 2° C, im Lauf einer 10tägigen Begasung nicht mehr als ca. 3° C. Die relative Luftfeuchtigkeit schwankte zwischen 55 und 65 %.

Um konstante und für alle Versuchspflanzen gleichmäßige Lichtverhältnisse zu schaffen, waren über dem Glasdach des Versuchsraumes 10 Lampen zu 100 Watt in genau gleichen Abständen angebracht. Außerdem befand sich über jeder Glasdachhälfte je eine Quecksilbermischlichtlampe der Fa. Osram. Die Mischlichtlampen besitzen eine tageslichtähnliche spektrale Strahldichtevertelung.

Im Versuchsraum ergaben sich bei Einschaltung der 10 Lampen zu 100 Watt und der beiden Quecksilbermischlichtlampen folgende Lichtverhältnisse (Tab. 1):

Tabelle 1:		Lichtstärke, gemessen in Lux bei Pflanze:					
Höhe über der Bodenplatte:		I	II	III	IV	V	VI
0	cm	1500	1500	1500	1500	1500	1500
10	cm	2000	2000	2000	2000	2000	2000
20	cm	2500	2600	2500	2500	2500	2500
40	cm	3500	3500	3500	3500	3500	3500
50	cm	4500	4000	4500	4500	4500	4500

Die Versuchspflanzen waren also annähernd gleichen Lichtbedingungen ausgesetzt. Die Lichtstärke ist für die Begasungsversuche, bei denen es auf intensive Assimilation ankommt, ausreichend.

2. 222 Herstellung der Luft-Säure-Gemische

Besonders schwierig war die Entwicklung einer Apparatur zur Herstellung ganz bestimmter Luftsäuregehalte, vor allem zur Erreichung beliebig starker Verdünnungen. Konzentrationen, die in der Natur noch geringste chronische Schaden hervorrufen, konnten in unserer Apparatur in stets gleicher Dosierung hergestellt und erhalten werden.

Zur Herstellung der Mischungen von SO_2 und Luft wurde aus einer Stahlbombe, die unter Druck verflüssigtes SO_2 enthielt, laufend SO_2 entnommen und über ein Nadelventil dem vom Kompressor kommenden Luftstrom beige mischt. Die Bombe befand sich zur Erreichung der Temperaturkonstanz in einem mit Glaswolle und Kunststoffschäum gefüllten Holzkasten. Da PVC-Schläuche von SO_2 nicht so rasch wie von HF angegriffen werden, zogen wir es vor, für die SO_2 -Begasung die flexiblen PVC-Schläuche zu verwenden. Das der Bombe entnommene Schwefeldioxyd perlte durch zwei mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und wurde anschließend einem genau meßbaren Luftstrom beige mischt. Dieser Luftstrom führt über ein Manometer zu einem Vorratsgefäß, das unter dem Zwischenboden des Versuchskastens steht. Von diesem Vorratsgefäß aus Polyäthylen strömt das Luft-Säure-Gemisch durch PVC-Schläuche zu vier feinen Düsen, die in die Kamine 1 - 4 hineinragen. In diesen Kaminen wird durch den aufsteigenden Luftstrom das bereits verdünnte Schwefeldioxyd mitgerissen und nun noch weiter verdünnt. Der im Begasungskasten befindliche Ventilator sorgt anschließend für gleichmäßige Verteilung des Schwefeldioxyds. Alle Abgase werden zuletzt mit Hilfe des säurefesten Gebläses aus dem Begasungsraum abgesaugt und durch eine lange Rohrleitung in einen Abzugskamin eingeleitet.

Für die Herstellung geringer HF-Konzentrationen gibt es verschiedene Literaturangaben. Das Arbeiten mit HF bereitet mancherlei Schwierigkeiten. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß mit den üblichen Gasdosierungsgeräten nicht gearbeitet werden kann. Gasförmiger HF ist zudem

auch für den Menschen äußerst giftig und gefährlich. Die in der älteren und zum Teil auch in der neueren Literatur beschriebenen Methoden waren teilweise zu ungenau, teilweise für unsere Apparatur nicht geeignet, da früher meist nur paraffinierte Glasküvetten mit geringem Volumen verwendet wurden und die Versuche meist nur sehr kurzfristig liefern; für unsere Zwecke war es aber erforderlich, eine bestimmte Säurekonzentration über längere Zeit hinweg konstant zu erhalten.

Zuerst versuchten wir bestimmte HF-Konzentrationen durch Erhitzen von NaF.HF (saures Natriumfluorid) zu erhalten. Ein für diesen Zweck geeigneter Kupferbehälter wurde mit NaF.HF gefüllt und durch eine elektrische Heizung mit Temperaturregulierung erhitzt. Der entweichende HF wurde durch einen konstanten Stickstoffstrom, der durch einen Strommeßwiderstand gemessen wurde, zur Eintrittsöffnung in den Begasungskasten transportiert. Die entwickelte HF-Menge war für unsere Versuche zu gering. Bei Temperaturen um 100°C stieg zwar die HF-Konzentration der Begasungsluft an, war jedoch bei geringen Temperaturschwankungen großen Veränderungen unterworfen. In einer weiteren Versuchsreihe wurde ein ganz feiner HF-Strom mittels eines Reduzierventils aus einer Bombe entnommen, um durch große Vermischung zu einem konstanten HF-Gehalt der Luft zu kommen. Hier waren die HF-Gehalte der Luft ebenfalls großen Schwankungen unterworfen. Der Grund hierfür lag in einem unterschiedlichen Ausströmen von HF aus der Bombe. Das Nadelventil der Bombe war durch den korrodierenden Einfluß des HF nach kurzer Zeit nicht mehr fein einstellbar; das Ventil mußte öfters nachgestellt werden, was naturgemäß zu großen Schwankungen im HF-Gehalt der Luft führte.

Für die Zuleitung wurde PVC- und Polyäthylenmaterial ausprobiert: PVC war für diese Versuche ungeeignet, da das Schlauchmaterial bereits nach einigen Tagen schwer geschädigt und nicht mehr verwendbar war; Polyäthylen erwies sich als wesentlich widerstandsfähiger; es wird

erst nach längerer Zeit angegriffen und durchlässig für die gasförmige Flußsäure.

Alle diese Methoden waren aber für unsere Versuche ungeeignet, da es auf diese Weise nicht möglich war, die erwünschten niedrigen Konzentrationen von 0,010 bis 0,200 mg HF/cbm Luft einzustellen und konstant zu halten. Um unser Ziel zu erreichen, wurde eine andere, von MAVRODINEANU (1954) beschriebene Methode angewendet. Eine wässrige HF-Lösung mit bekannter HF-Konzentration wird durch einen sehr feinen Sprüher zerstäubt und durch ein elektrisch erhitztes Rohr gepreßt. In diesem Rohr verdampft das Wasser und die Säure geht aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand über. Das Rohr mündet in den Luftstrom, der zum Kamin 5 führt. Die Abb. 5 zeigt den Plan der Apparatur, die für unsere Versuchsanlage zur Erzeugung der HF-Luft-Gemische verwendet wurde. Die Gesamtanlage besteht im wesentlichen aus fünf Teilen:

- a) Zerstäuberanlage A mit Düse,
- b) Dreihalskolben B als Ausgleichsgefäß,
- c) Vorratsgefäß C,
- d) Preßluftzuleitung aus der Kompressoranlage,
- e) Heizrohr.

Die Zerstäuberanlage besteht aus einem 2-Liter-Erlenmeyerkolben, der am oberen Ende seitlich einen Rohransatz als Austritt für die zerstäubte Säure besitzt; seitlich unten befindet sich ein knieförmiger Rohransatz, durch den die unverbrauchte Sprühflüssigkeit in das Gefäß B zurückläuft. In den Zerstäuberkolben ragt von unten durch einen Gummistopfen die Zerstäuberdüse hinein; diese ist durch ein Schlauchstück mit der Kapillare des Kolbens B verbunden. Zur Zerstäubung ist je nach Länge (Hubhöhe) und Durchmesser der Kapillare ein Druck von 1-2 Atm./cm² nötig. Den hierfür erforderlichen Druck erhält man aus einem Kompressor mit Kessel. Die Preßluft geht vor dem Eintritt in die Zerstäubungsanlage durch ein regelbares Reduzierstück mit Überdruckventil, um einen stets gleichmäßigen Druck und eine gleiche Strömungsgeschwindigkeit zu erhalten.

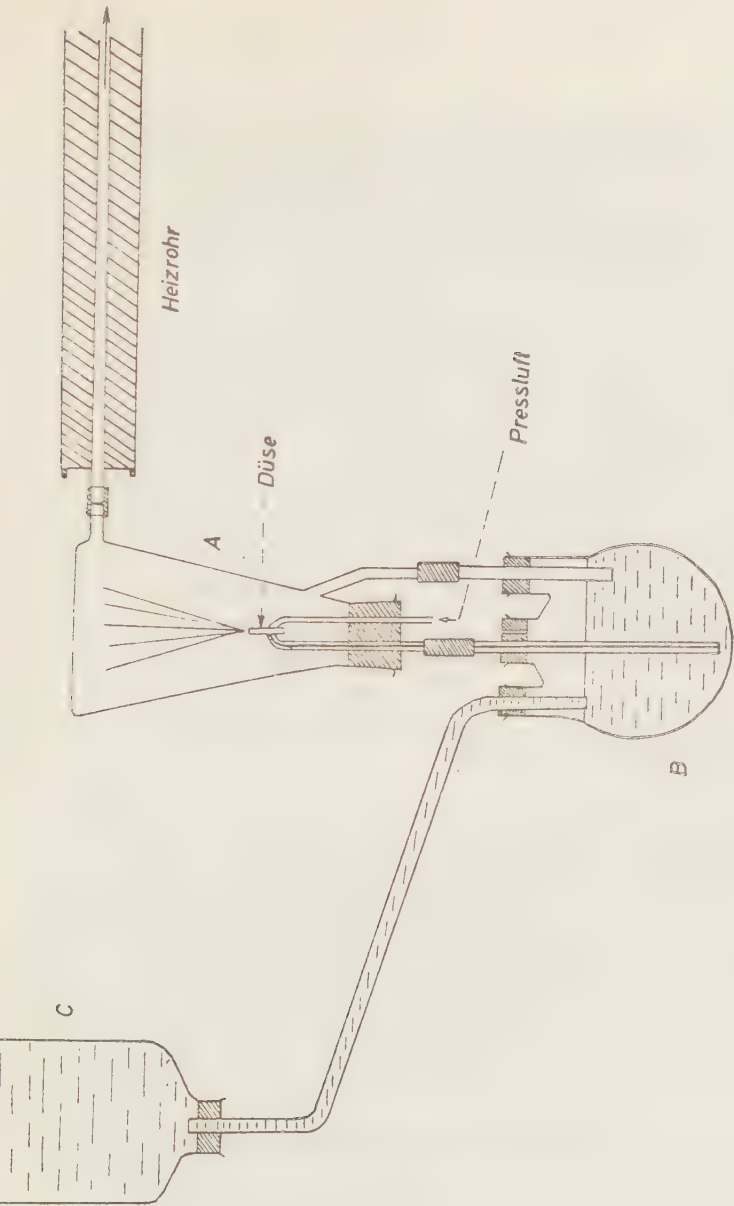


Abb. 5 Gasentwicklungsanlage

Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit Hilfe eines Strömungsmessers (geeichtes Rotameter) gemessen. Die zu zersäuhende Flüssigkeit wird kapillar aus dem Gefäß B, einem 2-Liter-Dreihalskolben, hochgesaugt. Ein Teil der zersprühten Flüssigkeit gelangt durch die Austrittsöffnung des Kolbens C in das elektrische Heizrohr. Der Hauptteil fließt in Form von Tröpfchen an der Wand des Kolbens C nach unten und dort über das Ableitungsrohr in den Kolben B zurück. Um den Verlust an Flüssigkeit im Kolben B zu decken, steht dieser mit dem Vorratsgefäß A, einer 6-Liter-Polyäthylenflasche über einen Polyäthylenschlauch in Verbindung. Sobald das Niveau im Kolben B absinkt, fließt neue Lösung aus A nach. Während der Versprühung verdampft ein Teil des Wassers, so daß die rücklaufende Lösung etwas konzentrierter an HF ist und dadurch die Konzentration der Säurebestandteile in der Lösung im Kolben B ansteigt. Um dies bereits zu Beginn des Versuches zu kompensieren, ist die Konzentration in A etwas niedriger zu halten als in B. (Konzentration im Vorratsgefäß A: 0,02 bis 1 % HF)

Diese Werte mußten empirisch festgestellt werden, da sie von den jeweiligen Arbeitsbedingungen abhängen (z. B. Größe des Sprühers, Luftdurchgang, Druck); sie sind für verschiedene HF-Luft-Gemische verschieden.

Das elektrische Heizrohr besteht aus einem Kupferrohr (10 mm Durchmesser und 160 cm Länge), das durch zwei Heizspiralen aus Chromnickeldraht (3 m Länge, 150 Watt) auf 150° C erhitzt wird. Die Heizspirale ist mit Asbestschnur umwickelt und zur weiteren Isolierung, von Schamotte umgeben, in ein weites Blechrohr eingebettet. Das Kupferrohr mündet in den Luftstrom von Kamin 5 der Versuchsanlage. Der aus dem Kupferrohr austretende Gasstrom wird durch den mittels des Gebläses angesaugten Luftstrom in die Begasungskammer transportiert. Der Ventilator sorgt für gleichmäßige Verteilung im Gasraum. Durch Variation der zur Zersprühung kommenden Säurekonzentration konnten HF-Konzentrationen zwischen 0,010 und 0,200 mg HF/m³ Luft

erhalten werden. Unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen lassen sich wahrscheinlich auch höhere Konzentrationen einstellen. Die beschriebene Anordnung kann eine Woche ohne Unterbrechung arbeiten. Längeres Arbeiten ist möglich, wenn die Saurekonzentration der Lösung überwacht wird.

Mit Hilfe der beschriebenen Begasungsapparatur ist außer der Mischung von Fluorwasserstoff mit Luft und Schwefeldioxyd mit Luft auch eine Mischung anderer Gase mit Luft möglich z. B. auf die für Fluorwasserstoff beschriebene Art die Mischung von Chlorwasserstoff mit Luft.

Außerdem erlaubt die vorhandene Apparatur eine gleichzeitige Begasung mit zwei verschiedenen Systemen, wobei nur ein Stoff gasförmig vorliegen muß, während der andere in Wasser gelöst sein kann; Bedingung ist jedoch, daß beim Verdampfen des Wassers der gelöste Stoff völlig in den gasförmigen Zustand übergeht.

2. 223 Bestimmung der Gaskonzentration in der Begasungsluft

Im Begasungskasten sind drei Gasentnahmesonden eingebaut. Diese Sonden sind aus Plexiglas und ragen mit unterschiedlicher Höhe in den Gasraum hinein; dies hat den Zweck, eventuelle ungleichmäßige Verteilung des Giftgases in der Kammer feststellen zu können. Die Luft, die auf ihren Gehalt an Fluorwasserstoff oder Schwefeldioxyd untersucht werden soll, wird mittels einer Pumpe aus dem Gasraum herausgezogen und dem entsprechenden Absorptionsgefäß oder Meß- und Registriergerät zugeleitet.

Bestimmung der Schwefeldioxydkonzentration in der Begasungsluft

Um den Gehalt an Schwefeldioxyd in der Begasungsluft, wie auch in der freien Atmosphäre kontinuierlich messen und überwachen zu können, bedient man sich seit einigen Jahren der Methode, das Schwefeldioxyd durch Messung der Leit-

fähigkeitsänderungen einer Absorptionsflüssigkeit zu bestimmen. Die einzelnen im Handel befindlichen Geräte unterscheiden sich in der technischen Ausführung und in der Wahl des Absorptionsmittels. Herr Professor Dr. B. HUBER, Direktor des Forstbotanischen Instituts der Universität München, ermöglichte mir die Einarbeitung an dem in seinem Institut seit Jahren verwendeten SO₂-Meßgerät "Ionoflux". Ich darf Herrn Professor Dr. B. HUBER für seine Unterstützung aufrichtig danken. Zu Dank verpflichtet bin ich ferner Herrn Oberpräparator J. HEY vom Forstbotanischen Institut für seine Hilfestellung bei der Einarbeitung am Gerät.

Für unsere Begasungsversuche verwendeten wir eine neue Type des SO₂-Meßgerätes "Ionoflux" der Fa. Hartmann und Braun, Frankfurt/Main.

Die Gaskomponente Schwefeldioxyd (Meßkomponente) in einem Gasgemisch (Meßgas) wird durch Absorption des zu messenden Schwefeldioxyds in einer Reaktionslösung folgender Zusammensetzung bestimmt:

5 ml n/10 Jodlösung,
2 ml n/10 Schwefelsäure,
1 Liter doppeldestilliertes Wasser.

Ein konstanter Luftstrom wird durch eine Membranpumpe aus dem Gaskasten gesaugt und mit der Reaktionsflüssigkeit des Meßgerätes längs einer Reaktionsstrecke in Verbindung gebracht. Das Schwefeldioxyd reagiert mit der Jodlösung nach folgender Gleichung:



Das Schwefeldioxyd wird dabei zu Schwefelsäure oxydiert und das Jod zu Jodwasserstoff reduziert. Entsprechend der Konzentration der Meßkomponente ändert sich die elektrische Leitfähigkeit der Reaktionslösung. Die Leitfähigkeit wird durch zwei Meßzellen, an denen je eine elektrische Wechselspannung liegt, gemessen. Die Differenz der durch die beiden Zellen fließenden elektrischen Ströme dient als Maß für die Konzentration im Gasgemisch.

Die Meßanordnung besteht aus dem "Ionoflux" (Analysator), dem dazugehörigen Netzanschlußgerät (Schaltkasten) und dem Punktschreiber als Registriergerät.

Mit dem von uns verwendeten Ionoflux können wir Schwefeldioxydkonzentrationen von 0 bis 10 mg/m^3 messen. Dieser Meßbereich ist für unsere Versuche ausreichend.

Die Bestimmung sehr kleiner Schwefeldioxydkonzentrationen in der Begasungsluft kann durch ungeeignetes Schlauchmaterial zu einem unbrauchbaren Meßergebnis führen; geeignet sind nur Glas, Vinidurohr und Polyäthylen. Leitungen aus Eisen, Kautschuk sind nicht verwendbar, da sie SO_2 absorbieren. Aus dem gleichen Grunde sind auch PVC-Schläuche nicht brauchbar. Die Gasleitung kann mit der Gasentnahme mit kurzen weichen PVC-Schlauchstücken verbunden werden. Dabei stoßen die Glasrohrstücke möglichst aufeinander.

Die Wartung des Ionoflux besteht in einer täglichen Kontrolle des Nullpunktes und der Gas- und Tropfgeschwindigkeit. Die Reaktionslösung ist etwa alle 6 Tage in das Vorratsgefäß einzufüllen. Zeitweise ist eine Überprüfung der Strömungsmesserkapillare erforderlich. Bei verschmutzter Kapillare wird der Kapillarenquerschnitt verringert und damit die durchstromende Gasmenge bei gleichem Differenzdruck am Strömungsmesser geringer und damit eine zu niedrige Konzentration von SO_2 registriert.

Bestimmung der Fluorwasserstoffkonzentration in der Begasungsluft

Bisherige Verfahren:

Während bei der Schwefeldioxydkonzentrationsbestimmung in der Begasungsluft eine kontinuierliche Messung mit Erfassung von kurzfristigen Schwankungen (Spitzen- und Minimumswerte) durch moderne Geräte seit einigen Jahren möglich ist und bereits allgemeine Anwendung findet, ist eine solche für Fluorverbindungen erst im Jahre 1959 in USA entwickelt worden. Das Gerät mißt in gewissen - nicht näher bekannten Grenzen die zeitliche Konzentrationsverteilung in der Luft (ADAMS und KOPPE 1959). Das Gerät soll

laufend die Ausbleichung eines Zirkon-Eriochromcyanin-R-Farblackes photometrisch messen und selbsttätig registrieren. Nähere Erkundigungen bei den Erfindern dieses Gerätes ergaben, daß es bis jetzt nur als Versuchsmodell vorhanden ist und serienmäßig noch nicht hergestellt wird. Da also für Fluorwasserstoff kontinuierlich arbeitende Gasspuren-schreiber vorläufig nicht zur Verfügung stehen, ist man nach wie vor auf die konventionellen Absorptionsmethoden angewiesen.

Erschwerend kommt noch hinzu, daß bei Fluorwasserstoff bereits weit niedrigere Konzentrationen als bei Schwefeldioxyd an Pflanzen Schäden hervorrufen.

Während der Schwellenwert der Schädigung für Schwefeldioxyd in der Größenordnung einiger Prozent ppm liegt, befindet sich der von Fluorwasserstoff bei einigen Hundertstel bis Tausendstel ppm. Um die geringen gasförmigen Fluorwasserstoffmengen (mg HF/m^3) in der Begasungsluft erfassen und bestimmen zu können, sind mehrere Arbeitsgänge erforderlich.

Die Begasungsluft wird zur Absorption des Fluorwasserstoffs durch die wässrige alkalische Lösung gesaugt. Das so gebundene Fluor (in Form von Fluorid) wird durch Destillation isoliert und angereichert. Im Destillat wird das Fluorid photometrisch bestimmt.

Vor Absorption von Fluorwasserstoff und Siliziumtetrafluorid in Lösungen werden einige, sich nicht wesentlich unterscheidende Verfahren angewandt. Demgegenüber steht die große Anzahl von Veröffentlichungen über quantitative Isolierung und Bestimmung von Fluorid.

Die Bemühungen um die Entwicklung besserer Arbeitsmethoden und Vorschriften zur Fluorbestimmung sind aus folgenden Daten ersichtlich:

Das Sammelreferat von F. HERNLER und R. PFENNINGBERGER (1938), weist für die Zeit bis 1936 insgesamt 86 Schrifttumsangaben über quantitative Fluorbestimmungsverfahren auf. BREDEMANN (1956) erfaßte für die Jahre 1950 - nicht weniger als 121 solcher.

Zusammenfassende Übersichten über die Fluorbestimmung geben außerdem: F. GRASSNER u. F. ABRAHAMCZIK (1942), F. McKENNA (1951), A. KURTENACKER et al. (1951).

Absorption von Fluorwasserstoff in Natronlauge:

Durch Verdampfung wässriger Lösungen von Fluorwasserstoffsäure (HF) entsteht, wie bereits im Abschnitt 2.222 beschrieben, gasförmiger Fluorwasserstoff. Für unsere Begasungsversuche verwendeten wir ausschließlich verdünnte HF. Wie unter 2.222 erwähnt, sind sämtliche Glasflächen mit Kunstharzlack überzogen, um einen Angriff des gasförmigen Fluorwasserstoffs zu verhindern. Trotzdem konnten wir nicht verhüten, daß geringe Mengen von Siliziumtetrafluorid in der Begasungsluft vorhanden sind (massenspektrometrischer Nachweis). Die physiologische Wirkung von SiF_4 auf Koniferen ist unbekannt. Aus diesem Grunde ist für uns eine Gesamterfassung des in der Begasungsluft vorhandenen Fluors (in Form von HF und SiF_4) wesentlich. Da jedoch die in der Begasungsluft vorhandenen Siliziumtetrafluoridmengen im Verhältnis zum vorhandenen gasförmigen Fluorwasserstoff gering sind, wird das Fluor in den Analyseergebnissen nicht getrennt, sondern summarisch als HF angegeben.

Zur Absorption des Fluorwasserstoffs der Begasungsluft griffen wir den Vorschlag von R. MAVRODINEANU und R. R. COE (1955) auf, die gasförmigen Fluorverbindungen (die sowohl als Fluorwasserstoff, wie auch als Siliziumtetrafluorid vorliegen können, in Konzentrationen von weniger als 100 bis zu einigen Hundert ppb) in destilliertem Wasser zu absorbieren.

Durch ein konisch geformtes, 500 ml fassendes Absorptionsgefäß, mit ca. 40 - 70 ml dest. Wasser beschickt (je nach Versuchsbedingungen - Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Gasdurchfluß) saugen die genannten Autoren ca. 2 cbm Luft pro Stunde.

Bei unseren Versuchen mußten wir an Stelle der konischen Absorptionsgefäße Gaswaschflaschen mit Fritte zur Gasverteilung (Type 101 G 20, G 1) mit einem Fassungsvermögen von 450 ml verwenden. In Vorversuchen konnten die günstigen

Versuchsergebnisse von R. Mavrodineanu und R. R. Coe nicht erreicht werden. Zur Prüfung der quantitativen Absorption des Fluorwasserstoffs saugten wir die Begasungsluft durch drei hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen. In jeder Waschflasche sind 70 ml dest. Wasser als Absorptionsmittel. Eine quantitative Absorption des gasförmigen Fluorwasserstoffs ist gewährleistet, wenn in der Absorptionsflüssigkeit der Gaswaschflasche 3 Keine meßbaren Fluoridmengen nachweisbar sind. Das ist ein Kriterium, daß alles in der Begasungsluft vorhandene Fluor (in Form von HF und SiF_4) erfaßt wird. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, konnten wir in Vorversuchen mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten jeweils geringe Fluoridmengen in der Absorptionsflüssigkeit der Gaswaschflasche 3 nachweisen. Ein Fluorverlust ist also nicht mit Sicherheit auszuschließen.

Tabelle 2:

Absorption von gasförmigem Fluorwasserstoff in 70 ml dest. Wasser in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit:

Durchgesaugte Luft in 1/Std.	Absorptionsflaschen		
	I	II	III
1000	+++	+++	++
750	+++	++	++
500	+++	++	+
300	+++	++	+
300	+++	++	+

+++ viel Fluorid (über $50 \mu\text{F}$);

++ zwischen 15 und $50 \mu\text{F}$;

+ unter $15 \mu\text{F}$;

Für unsere Versuchsfragestellung ist eine möglichst genaue Kenntnis der Fluorwasserstoffkonzentration in der Begasungsluft sehr wesentlich. Wir müssen deshalb eine quantitative Absorption des Fluorwasserstoffs im Absorptionsmittel erzielen.

Anstelle von 70 ml dest. Wasser verwenden wir für alle drei Waschflaschen eine Mischung von 60 ml dest. Wasser und 10 ml n/10 Natronlauge als Absorptionsflüssigkeit. Die mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle 3 aufgezeichnet. Ein Gasdurchfluß von 450 - 500 Liter/Stunde führte auch hier zu nachweisbaren Mengen Fluorid in der Absorptionsflüssigkeit der Waschflasche 3.

Tabelle 3:

Absorption von gasförmigem Fluorwasserstoff in einer alkalischen Absorptionsflüssigkeit (60 ml dest. Wasser und 10 ml n/10 NaOH) in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit der durchgesaugten Luft.

Durchgesaugte Luft in l/Std.	Absorptionsflaschen		
	I	II	III
1000	+++	++	+
750	+++	++	+
500	+++	+	+
300	+++	+	0
200	+++	+	0

Saugen wir ca. 150 - 200 Liter Begasungsluft/Stunde durch die drei Waschflaschen, so finden wir die Gesamtfluoridmenge in der Absorptionslösung der Waschflaschen 1 und 2; die Absorptionslösung der Waschflasche 3 enthält keine nachweisbaren Mengen Fluorid (siehe Tabelle 3).

Bei unseren Begasungsversuchen saugen wir daher die Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ca. 150 Liter/Std. durch die Absorber, die mit alkalischer Waschflüssigkeit obiger Zusammensetzung beschickt sind.

Abtrennung des Fluorids durch Destillation:

Die Vereinigten Aluminiumwerke, Werk Töging, ermöglichten uns die Einarbeitung in eine von ihnen seit Jahren mit guten Ergebnissen verwendeten Fluorbestimmungsmethode. Für die jederzeit gewährte großzügige Unterstützung bedanke ich mich aufrichtig.

Es wird im folgenden eine Bestimmungsmethode angegeben, nach der im Hauptlaboratorium des Lippewerkes in Anlehnung an die Vorschrift von K. BIELFELDT (1954) gearbeitet wird. Das Fluorid wird von größeren Mengen an Fremdionen nach der von H. H. WILLARD u. O. B. WINTER (1933) angegebenen Methode abgetrennt. Diese Methode beruht auf der Flüchtigkeit des Fluors aus stark saurer Lösung im Wasserdampfstrom.

Der Destillationskolben von 100 ml Inhalt wird mit einem Dampfentwickler verbunden, wobei das Einleitungsrohr für den Wasserdampf bis dicht an den Boden des Destillationskolben reicht. Das für die Temperaturkontrolle unbedingt notwendige Thermometer muß in die Destillationsflüssigkeit tauchen. Die Länge des Liebigkühlers soll etwa 30 cm betragen. Der Destillationskolben wird zweckmäßig mittels Pilzheizhaube erhitzt. Die zu untersuchende Lösung wird zuerst eingeeengt. Es sollen ungefähr 0,010 - 0,080 mg Fluorid zur Destillation gelangen. Die Lösung wird in den Spitzkolben eingebracht und mit 12 ml dest. Wasser und 15 ml Perchlorsäure ($d=1,54$; p. A.) vermischt. Es wird dann bis zur erforderlichen Destillationstemperatur aufgeheizt. Im allgemeinen sind 135°C ausreichend. Ist die Destillationstemperatur erreicht, so leitet man Wasserdampf ein und hält die Temperatur auf der gewünschten Höhe. Der Wasserdampfstrom wird so geregelt, daß in 30 min. 100 ml Destillat übergehen. Das Destillat wird bis zum Umschlag mit einigen Tropfen Natronlauge (0,2 n) und 2 Tropfen Phenolphthalein als Indikator versetzt. Die Destillationsdauer beträgt bei Lösungen in Abwesenheit stark komplexbildender Elemente 30 - 40 min. Um sicher zu gehen, daß man die gesamte destillierbare Fluormenge erfaßt hat, fängt man zweckmäßig 50 ml Destillat gesondert auf und prüft auf Fluorid, wie weiter unten angegeben. Werden nicht mehr als 0,002 mg Fluorid gefunden, so kann die Destillation als beendet angesehen werden. Perchlorsäure stört in geringen Mengen, wie sie bei der Destillation unter Umständen mit übergehen, die anschließende photometrische Fluorbestimmung nicht.

Das in der Destillationssäure und in den zugesetzten Substanzen enthaltene Fluorid muß gesondert ermittelt werden. Dazu wird der gesamte Analysengang ohne Untersuchungsmaterial durchgeführt und der Fluorgehalt gesondert ermittelt.

Fehler können durch Stoffe verursacht werden, die bei der Destillation in die Vorlage gelangen und die nachfolgende Bestimmung stören. Zu ihnen gehören das Überdestillieren der Säure, das Überspritzen des Destillationsgutes, die Entstehung von Chlor oder anderen oxydierenden und reduzierenden Substanzen; Störungen, die beim Einengen verursacht werden; alle diese Einflüsse sind nicht begründet in der Abtrennungsmethode, sondern im Bestimmungsverfahren. Sie ließen sich ausschalten, wenn eine selektive Bestimmung des Fluors möglich wäre. Fehler, die durch das Zurückhalten des Fluors im Destillationskolben verursacht werden und die begründet sind entweder in der Komplexbildung (Fluorokomplexe) bestimmter Elemente oder durch die Unzersetzlichkeit einiger Fluorverbindungen. Die fluorbindende Wirkung des Berylliums, Eisens, Aluminiums und Bors kann durch Temperaturerhöhung aufgehoben werden.

Photometrische Bestimmung des Fluors im Destillat:

Im Kondensat wird das Fluorid photometrisch bestimmt. Die angewandte Methode beruht auf der Messung der Extinktionsminderung durch das Fluorid, die bei der Ausbildung des roten Zirkonpurpurinsulfosäurelackes auftritt. Das Verfahren ist der Titration mit Thoriumnitrat und Alizarin als Indikator überlegen, da ein Einfluß der Destillationssäure nicht besteht und doch bei einfacher Arbeitsweise eine gute Genauigkeit erzielt werden kann.

Reagenzien:

0,6 n Na_2SO_4

0,2 n H_2SO_4

Purpurinsulfosaures Na: 0,001 m in wässriger Lösung

(179 mg/500 ml);

Bromphenolblau: 0,1 % in wässriger Lösung

Zirkonlösung:

125 μ g Zr/ml in 0,4 n H_2SO_4 ; man löst 444 mg $\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{SH}_2\text{O}$ in 10 ml konz. H_2SO_4 und erwärmt zum Vertreiben der HCl. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt; 10 ml dieser Lösung werden abpipettiert und auf 100 ml verdünnt.

Natriumfluoridlösung:

10 μ g F/ml; man löst 221 mg NaF p. A. in Wasser und füllt auf 100 ml auf; 10 ml dieser Lösung werden abpipettiert und auf 1 Liter verdünnt; die Lösung wird in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt.

Das Kondensat der Destillation (oder ein aliquoter Anteil) wird nach dem Erkalten mit 5 ml Na_2SO_4 und einem Tropfen Bromphenolblau versetzt. Dann bringt man den Indikator mit wenigen Tropfen H_2SO_4 zum Umschlag. Dabei ist für die Genauigkeit der Methode wesentlich, daß zur Einstellung eines reproduzierbaren pH-Wertes bei allen Versuchen auf denselben Farbton titriert wird. Sodann werden 5,5 ml H_2SO_4 und 2 ml purpurinsulfosaures Natrium zugesetzt. Unter stetem Schütteln folgt darauf die Zugabe von 1 ml Zirkonlösung. Anschließend wird die Lösung in einen 50-ml-Meßkolben übergeführt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Nach genau 30 min. - bezogen auf die Zirkonzugabe - wird die Extinktion der Lösung in 4-cm-Küvetten im Photometer unter Benutzung einer Vergleichslösung gleichen Gehalts an Na_2SO_4 , H_2SO_4 und Purpurinsulfosaure bei 546 m μ gemessen. Von dem aus der Eichkurve entnommenen Wert wird der aus der Destillation ohne Untersuchungsmaterial erhaltene Blindwert abgezogen.

Zur Aufstellung der Eichkurve (Abb. 6) werden aliquote Teile der Fluoridlösung, entsprechend 0,010 - 0,100 mg Fluorid mit 5 ml Na_2SO_4 und einen Tropfen Bromphenolblau versetzt. Dann bringt man den Indikator zum Umschlag und arbeitet nach obiger Vorschrift weiter. Trägt man die erhaltenen Extinktionswerte in Abhängigkeit von der Fluoridmenge auf, so erhält man eine Eichkurve, die bis ca. 0,080 mg Fluorid geradlinig verläuft und die es gestattet,

0,010 - 0,080 mg Fluorid mit einer Genauigkeit von $\pm 0,002$ mg Fluorid zu bestimmen. Die Eichkurve ist bei Benutzung derselben Lösung 2 - 3 Wochen zu verwenden.

Die Genauigkeit des Verfahrens liegt bei Fluorgehalten von 0,010 - 0,080 mg Fluorid bei Durchführung des gesamten Verfahrens bei $\pm 5 - 10$ %. Bei Substanzen, die ohne Aufschluss direkt zur Destillation gelangen und die keine komplexbildenden Elemente enthalten, wird der Fehler von ± 5 % nicht überschritten.

EICHKURVE für die FLUOR BESTIMMUNG

mit Purpurinsulfonsäure

546 m μ l 4 cm Küvetten

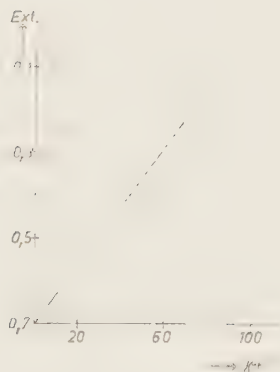


Abb. 6

Eichkurve für die Fluorbestimmung

2. 23 Versuchsergebnisse

2.231 Bestimmung der Schädlichkeitsgrenze des Schwefeldioxyds für junge Fichtenpflanzen

Begasungsversuch 1

Jahreszeit: Winter (Januar/Februar 1960)

Begasungsperiode 1: Begasungsdauer: 14 Tage (11.1.-25.1.1960)

Konzentration: 1 mg SO₂/m³

Temperatur: bei Tag ca. 21° C

bei Nacht ca. 12° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 50 %

Begasungsperiode 2: Begasungsdauer: 14 Tage (26.1.-9.2.1960)

Konzentration: 2 mg SO₂/m³

Temperatur: bei Tag ca. 21° C

bei Nacht ca. 12° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 55 %

Die dreijährigen Fichtenpflanzen (verschulte Sämlinge) wurden zuerst 14 Tage mit 1 mg SO₂/m³ Luft und anschließend 14 Tage mit 2 mg SO₂/m³ Luft begast. Die Versuchspflanzen befanden sich nicht mehr im völligen Winterzustand (Assimilationsruhe), da sie vor Versuchsbeginn bereits vier Wochen in einem Gewächshaus bei ca. 10° C gestanden hatten. Die Pflanzen hatten trotzdem die charakteristische winterliche fahlgrüne Farbe, die nicht zu verwechseln ist mit irgendwelchen Schädigungen. Trotz ihrer Winterverfärbung besaßen die Pflanzen ein gesundes Aussehen. Die Knospen zeigten noch keine Schwellungen. Da für unsere Versuche kein Klimaraum zur Verfügung stand, mußten die Temperaturschwankungen des Raumes, in dem unsere Begasungsanlage stand, in Kauf genommen werden; sie entsprechen jedoch den Schwankungen zwischen Tag und Nacht innerhalb günstiger Bedingungen. Tagsüber blieb die Temperatur infolge der Zentralheizung des Labors und der eingeschalteten Beleuchtung ziemlich konstant. Bei Nacht sank die Temperatur ab und nahm Raumtemperatur (meist 12° C) an.

Um Trocknisschäden auszuschließen, wurden die Pflanzen mit kleinen Wassermengen gegossen. Nach der 14-tägigen Begasungsperiode 1 zeigten die einzelnen Pflanzen keinerlei sichtbare Veränderungen. Nach der 14-tägigen Begasungsperiode 2 mit $2 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft dagegen traten bereits schwachere, teils mäßige Schädigungen an den Nadeln auf. Besonders auffallend waren die Spitzenverfärbungen an den 2-jährigen Nadeln. Die Spitzen der Nadeln bekamen eine gelbbraune bis rotbraune Farbe; dies ist bis zum Versuchsende an vier von sechs Pflanzen deutlich ausgeprägt. Die ältesten Nadeln fielen teilweise ab. Am besten hielten sich die letztjährigen Nadeln; sie waren nur zu einem ganz geringen Prozentsatz verfärbt; meist waren sie völlig unverändert.

Begasungsversuch 2

Jahreszeit: Vorfrühling (Februar/März 1960)

Begasungsperiode 1: Begasungsdauer: 6 Tage (15.2.-21.2.1960)

Konzentration: $2 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$

Temperatur: bei Tag ca. 22°C

bei Nacht ca. $13 - 14^\circ \text{C}$

rel. Feuchtigkeit: ca. 55 %

Begasungsperiode 2: Begasungsdauer: 7 Tage (25.2.-3.3.1960)

Konzentration: $4 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$

Temperatur: bei Tag ca. 22°C

bei Nacht ca. 16°C

rel. Feuchtigkeit: ca. 55 %

Die dreijährigen Fichtenpflanzen (verschulte Sämlinge) wurden zunächst 6 Tage mit $2 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft und anschließend 7 Tage mit $4 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft begast. Die Pflanzen waren mit Ausnahme einer Pflanze bei Versuchsbeginn voll im Austreiben, da sie zuvor mehrere Wochen im Gewachshaus gestanden hatten. Die Pflanzen hatten ein sehr frisches, gesundes Aussehen. Sie wurden regelmäßig gegossen. Während der Begasungsperiode 1 zeigten sich bereits die ersten Schäden. Am 5. Begasungstag begannen bei einer Pflanze die Spitzen

der Jungnadeln des 1. Wirtels zu welken, zugleich trat eine ungleichmäßige Verfärbung nach fahlgrüngelb auf. Am 6. Begasungstag zeigten zwei weitere Pflanzen Schadsymptome. Zwei Pflanzen dagegen trieben weiter und waren ohne Schädigungen. Die älteren Nadeln sämtlicher 6 Pflanzen ließen keine Schädigungen erkennen. Die Erhöhung der Konzentration auf $4 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft während der Begasungsperiode 2 erwies sich für alle Pflanzen als sehr schädlich. Bei Versuchsende waren die meisten Jungtriebe stark geschädigt - ihre Nadeln waren teilweise ausgetrocknet und gelblich bis rotbraun gefärbt. Die Schädigungen setzten meist an der Spitze der Jungnadeln ein und erfaßten allmählich die ganze Trieblänge. Die älteren Nadeln zeigten Verfärbungen; sie waren teilweise gelbgrün bis olivfarbig, teilweise rotbraun; die Nadelränder sahen ausgefranst aus. Ein Teil der älteren Nadeln fiel beim Anstoßen der Bäumchen ab. Nur eine Pflanze zeigte auch am Ende der Begasungsperiode 2 nur geringfügige Schädigungen und Ausbleichungen an einzelnen Nadeln.

Begasungsversuch 3

Jahreszeit: Frühling (März 1960)

Begasungsdauer: 21 Tage (7.3.-28.3.1960)

Konzentration: ca. $0,5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$

Temperatur: bei Tag ca. 22°C

bei Nacht ca. 16°C

rel. Feuchtigkeit: ca. 55 %

Die fünf 3-jährigen Fichtenpflanzen dieses Versuches (verschulte Samlinge) standen während des Winters im schwach geheizten Gewächshaus und wurden seit Anfang Februar regelmäßig gegossen. Die Pflanzen hatten bei Versuchsbeginn bereits ausgetrieben; die jungen Nadeln zeigten eine gesunde hellgrüne Färbung. Während der Begasungsdauer wuchsen die Jungtriebe ohne irgendwelche erkennbare Schädigungen weiter. Die jungen Nadeln waren saftig und gleichmäßig grün; sie zeigten weder Ausblei-

chungs- noch Trocknungserscheinungen.

Nach Beendigung des Versuchs blieben die Pflanzen zur weiteren Beobachtung noch 2 Monate im Gewächshaus stehen. Auch nach dieser Zeit konnten keinerlei Schädigungen erkannt werden.

Begasungsversuch 4

Jahreszeit: Frühling (April 1960)

Begasungsdauer: 14 Tage (2.4.-16.4.1960)

Konzentration: 1 mg SO_2/m^3

Temperatur: bei Tag ca. 22° C

bei Nacht ca. 16-17° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 55 %

Die dreijährigen Fichtenpflanzen (verschulte Sämlinge) wurden 14 Tage mit 1 mg SO_2/m^3 Luft begast. An diesen jungen Pflanzen war ein Teil der Jungtriebe bereits ausgewachsen, ein anderer Teil befand sich noch in der Entwicklung. Die einzelnen Pflanzen waren also bei Versuchsbeginn in verschiedenen Entwicklungsstadien. Die Jungtriebe waren im allgemeinen dicht benadelt und hatten eine kräftige hellgrüne Färbung. Dieser Begasungsversuch unterscheidet sich demnach von der 1. Periode des Versuches 1 (Mit ebenfalls 1 mg SO_2/m^3 Luft) dadurch, daß beim Versuch 1 die Pflanzen sich noch im Winterzustand befanden, bei Versuch 4 jedoch im Austreibezustand.

Die niedrige Begasungskonzentration führte nicht zu ausgeprägten Schädigungen, die sich auch nicht schlagartig, sondern ganz schleichend einstellten. Die jungen Nadeln derjenigen beiden Pflanzen, die schon bei Versuchsbeginn voll entwickelte Jungtriebe hatten, zeigten bei Versuchsende nur sehr vereinzelte schwache Chlorophyllausbleichungen. Diejenigen Pflanzen, deren Jungtriebe bei Begasungsbeginn noch nicht voll entwickelt waren, zeigten keinerlei Schädigungen und wuchsen weiter. Die älteren Nadeln sämtlicher Pflanzen zeigten bei Versuchsende keine Schadsymptome.

Alle Pflanzen blieben nach der Begasung weitere 14 Tage zur Beobachtung im Gewächshaus. Soweit an den Jungtrieben Schädigungen aufgetreten waren, kamen sie zum Stillstand. Die geschädigten Nadeln trockneten aus und fielen teilweise ab. Besonders auffallend war, daß zwei Wochen nach Beendigung der Begasung an verschiedenen Pflanzen die 2-jährigen Nadeln Chlorophyllschädigungen zeigten; die Nadeln trockneten teilweise aus und fielen ab.

Begasungsversuch 5

Jahreszeit: Frühling (April/Mai 1960)

Begasungsdauer: 14 Tage (19.4.-3.5.1960)

Konzentration: 1,5 mg SO_2/m^3

Temperatur: bei Tag ca. 23° C

bei Nacht ca. 17° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 60 %

Von den fünf 3-jährigen Fichtenpflanzen (verschulte Sämlinge) befand sich ein Teil noch im Austreiben, ein Teil besaß bereits ausgewachsene Jungtriebe. Alle Pflanzen zeigten ein frisches und gesundes Aussehen. Die älteren Nadeln waren mittelkräftig bis kräftig entwickelt, teils hellgrün, teils dunkelgrün gefärbt. Nach 14-tägiger Begasung zeigten zwei der Versuchspflanzen ein unverändert gesundes Erscheinungsbild; sowohl die jungen als auch die älteren Nadeln ließen keinerlei Schadsymptome erkennen; allerdings war bei beiden Pflanzen das Wachstum der Jungtriebe zum Stillstand gekommen. Die anderen Pflanzen zeigten, vor allem an den Jungtrieben, fahlgrüne Nadelverfärbungen; diese setzte vor allem an den Jungtrieben des ersten Wirtels und hier insbesondere an den Triebspitzen ein. Die älteren Nadeln aller Pflanzen zeigten am Ende der Begasungsperiode keine äußerlich erkennbaren Schädigungen.

Auch diese Pflanzen wurden nach Beendigung des Versuchs weitere zwei Wochen im Gewächshaus beobachtet: Während die Schädigungen an den Jungtrieben nicht weiter fort-

geschritten waren, fiel in dieser Zeit ein Teil der älteren Nadeln ab.

Zusammenfassend kann aus den Begasungsversuchen 1 bis 5 gefolgert werden, daß unter den geschilderten Bedingungen an 3-jährigen eingetopften Fichtenpflanzen bei kontinuierlicher Begasung über mehrere Tage und Wochen hinweg die ersten sichtbaren Schäden bei einer Konzentration von $1 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft auftreten. Der Schädigungsgrad ist jedoch vom Entwicklungszustand, vom Ernährungszustand und von Individualeigenschaften abhängig. Bei $1 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft traten an den im Winterzustand befindlichen Pflanzen noch keine sichtbaren Schädigungen auf, bei den frisch ausgetriebenen Pflanzen jedoch schwache Schäden an den jungen Nadeln. Auch bei gleichem Ernährungs- und Entwicklungszustand waren individuelle Unterschiede im Schädigungsgrad feststellbar.

In jedem dieser Begasungsversuche wurde außerdem ein unter Stickstoffmangel leidender Fichtensämling eingestellt, was nicht nur an der helleren Nadelfarbe erkennbar war, sondern auch durch Nadelanalyse festgestellt werden konnte. Die N-Mangelpflanzen haben meist früher und stärker durch die SO_2 -Begasung gelitten als diejenigen mit ausreichenden Stickstoffmengen versorgten Versuchspflanzen. Dieses Ergebnis zeigt, daß die von den Pflanzen ertragenen Konzentrationen nicht nur vom Erbgut, sondern auch von verschiedenen Umweltfaktoren, insbesondere von der Ernährung, stark abhängen.

2. 232 Schwefeldioxydbegasung von "normalen" Fichten-
pflöpfungen und solchen, die sich phenotypisch
gegen Industriegase resistent erwiesen haben.

Begasungsversuch 6

Jahreszeit: Sommer (Juli/August 1960)

Begasungsperiode 1: Begasungsdauer: 15 Tage (12.7.-29.7.1960
17.7. und 24.7.
ohne Begasung)

Konzentration: 2 mg SO₂/m³

Temperatur: bei Tag ca. 27° C

bei Nacht ca. 20° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 60 %

Begasungsperiode 2: Begasungsdauer: 6 Tage (1.8.-7.8.1960)

Konzentration: 4,5 mg SO₂/m³

Temperatur: bei Tag ca. 26-27° C

bei Nacht ca. 20° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 60 %

Im Begasungsraum standen gleichzeitig fünf 3-jährige Fichten- und fünf 3-jährige Kiefernpflanzen. Im einzelnen handelte es sich um eine Sämlingsfichte, zwei "normale" und zwei SO₂-resistente Fichtenpflöpflinge; außerdem um zwei Sämlingskiefern, zwei "normale" Kiefernpflöpflinge und einen SO₂-resistenten Kiefernpflöpfling.

Alle fünf Fichtenpflanzen hatten zu Beginn des Versuches voll ausgewachsene, gesunde, im allgemeinen dicht mit Nadeln besetzte Jungtriebe. Auch die älteren Nadeln aller Pflanzen waren gesund und kräftig dunkelgrün gefärbt. Auch die fünf Kiefernpflanzen hatten voll ausgebildete, gesunde Jungtriebe mit frischen grünen Nadeln. Auch die älteren Nadeln der Kiefernpflanzen waren durchwegs gesund.

Bereits am 8. Begasungstag wurden an der Sämlingsfichte und an den beiden Sämlingskiefern die ersten Schäden beobachtet; die jungen Nadeln der Gipfeltriebe und des ersten Wirtels zeigten fahlgrüne Verfärbungen. Bis

zum Ende der 1. Begasungsperiode (15 Tage) waren bei der Sämlingsfichte alle jungen Nadeln stark geschädigt; die beiden "normalen" Fichtenpfropflinge zeigten zu diesem Zeitpunkt ebenfalls bereits Schäden an den jungen und teilweise sogar an den älteren Nadeln. Die beiden Sämlingskiefern waren am Ende der 1. Begasungsperiode stark geschädigt; die meisten Nadeln der Jungtriebe waren von der Spitze bis zur Nadelmitte gelbbraun verfärbt. Etwas geringer waren die Schäden an den beiden "normalen" Kiefernpfropflingen: Fast alle Nadeln der Jungtriebe zeigten braune Spitzen, teilweise waren aber auch ältere Nadeln schon verfärbt. Sehr stark geschädigt war bereits am Ende der 1. Begasungsperiode der "resistente" Kiefernpfropfling: Alle jungen Nadeln waren gelbbraun bis graubraun verfärbt und auch die älteren Nadeln zeigten bereits Schädigungen.

Ein ganz anderes Bild zeigten dagegen die beiden SO_2 -resistenten Fichtenpfropflinge: Nur einige ältere Nadeln zeigten geringe gelbliche Fleckenbildungen; alle Nadeln der Jungtriebe waren jedoch am Ende der 1. Begasungsperiode völlig gesund.

Nach Beendigung der 2. Begasungsperiode waren alle beobachteten Schäden außerordentlich verstärkt: 50 % aller Nadeln an den Jungtrieben der Sämlingsfichte waren total geschädigt; ein ähnliches Bild boten die beiden normalen Fichtenpfropflinge, deren ältere Nadeln zu einem großen Teil bereits vertrocknet und abgefallen waren. Starke Schäden waren auch an den Kiefernpflanzen zu beobachten: Die beiden Sämlingskiefern hatten nahezu alle älteren Nadeln verloren, auch die jungen Nadeln waren zu einem hohen Prozentsatz geschädigt. Etwas widerstandsfähiger erwiesen sich die beiden "normalen" Kiefernpfropflinge: Zwar hatten auch hier die Schäden an den Jungtrieben als Folge der höheren SO_2 -Konzentration zugenommen, aber die Pflanzen hatten noch nicht alle älteren Nadeln verloren. Die stärksten Schäden waren an dem "resistenten" Kiefernpfropfling zu beobachten: Diese Pflanze war total geschä-

digst. Sie war also gegen gleiche SO_2 -Konzentration viel stärker anfällig als die vergleichbaren "normalen" Kiefernpropflinge bzw. die gleichalten Sämlingskiefern. Bei der hier ausgewählten und phänotypisch rauchhart erscheinenden Kiefer im Ruhrgebiet dürfte also keine genetisch bedingte Resistenz vorliegen. Wie bereits in dem Abschnitt 2. 21 (Versuchsmaterial) erwähnt wurde, sind bei der Kiefer die individuellen Unterschiede in der Resistenz gegen Abgase wesentlich geringer als bei der Fichte.

Die beiden SO_2 -resistenten Fichtenpropflinge zeigten auch am Ende der 2. Begasungsperiode mit den erheblichen SO_2 -Konzentrationen ($4,5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft) die geringsten Schäden von allen hier begasten Pflanzen: Nur einzelne Nadeln der Jungtriebe zeigten geringe Verfärbungen; der größte Teil der jungen Nadeln erscheint bis zum Ende der 2. Begasungsperiode voll gesund und ist kaum bis gar nicht verfärbt. Die älteren Nadeln der Jungtriebe sind nur teilweise verfärbt und nur vereinzelte Nadeln abgefallen.

Interessant war die Beobachtung an dem in Abb. 7 wiedergegebenen Resistenzpropfpling: Hier hatte die als Pfropfunterlage verwendete "normale" Fichte schon vor Beginn der Begasung voll entwickelte junge Triebe, die nicht abgeschnitten wurden. Am Ende des Begasungsversuches zeigte sich hier ein deutlicher Unterschied im Verhalten der "normalen" Fichte der Unterlage und dem rauchresistenten Pfropfreis: Während die Nadeln des Pfropflings auch am Ende der 2. Begasungsperiode noch nahezu ungeschädigt waren, waren die Nadeln der "normalen" Fichte zu einem hohen Prozentsatz verfärbt und teilweise schon abgefallen.

Dieser Begasungsversuch ließ eindeutig erkennen, daß die beiden untersuchten SO_2 -resistenten Fichtenpropflinge erheblich höhere SO_2 -Konzentrationen auszuhalten vermögen als die Sämlingsfichte oder andere "normale" Pfropflinge. Wenn im Rahmen der hier geschilderten Versuche auch erst wenige resistente Pfropflinge im Vergleich mit anderen Pfropflingen aus beliebigen Herkunftsgebieten begast wurden, so zeigen die Versuche doch die Methodik, wie weiter

gearbeitet werden kann. Selbstverständlich müssen die Ergebnisse durch umfangreiche Vergleichsbegasungen noch erweitert und erhärtet werden. Wir haben bisher das wertvolle Pflanzmaterial nur sparsam verwendet, um von den angewachsenen Pflanzlingen möglichst viel Sekundärreiser gewinnen und damit neue Pflanzlinge herstellen zu können.



Abb. 7

Begasungsversuch 6: Das Pflanzreis (oben), das von einer gegen SO_2 -Abgase phänotypisch resistenten Fichte aus dem Ruhrgebiet stammt, erscheint nahezu ungeschädigt; der Jungtrieb der als Pflanzunterlage verwendeten "normalen" Fichte (unten und Bildmitte) zeigte starke Schädigungen. Aufnahme nach einer Begasung mit $2 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft, 15 Tage lang, und anschließend 6 Tage lang mit $4,5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ Luft.

2. 233 Untersuchungen über die Wirkung von Fluorwasserstoff auf junge Fichtenpflanzen

Begasungsversuch 7

Jahreszeit: Sommer (August 1959)
Begasungsdauer: 3 Tage (3.8.-6.8.1959)
Konzentration: ca. 0,500 mg HF^x/m³
Temperatur: bei Tag ca. 27° C
bei Nacht ca. 20-22° C
rel. Feuchtigkeit: 55-60° C

Die für den Versuch verwendeten dreijährigen Fichtenpflanzen hatten ihre Triebe und Nadeln voll entwickelt; ihre Nadeln besaßen gleichmäßige grüne Färbung. Sämtliche Pflanzen zeigten gesundes Aussehen. Um ein ausgeprägtes Schadbild in kurzer Zeit zu bekommen, begasten wir die Pflanzen mit ca. 0,500 mg HF/m³. Bereits zu Beginn des 2. Begasungstages verfärbten sich die Spitzen der jungen Triebe einer Pflanze. Besonders betroffen waren die Jungtriebe des ersten Wirtels. Die frische grüne Färbung der jungen Nadeln wich einer etwas helleren, schwach grau- bis gelbgrünen Farbe. Die übrigen Pflanzen zeigten zu diesem Zeitpunkt noch keine Schädigungen. Gegen Mitte des 2. Versuchstages zeigten sich bei allen übrigen Pflanzen beginnende Schäden. Die Schadsymptome erstreckten sich nur auf die einjährigen Triebe und Nadeln; die älteren Nadeln zeigten keine Schädigungen. Die Schädigung setzte bei den Jungtrieben überwiegend an der Spitze des Triebes ein und dehnte sich erst allmählich auf die Mitte der Triebe aus; teilweise wurden auch einzelne Nadeln und Nadelgruppen in der Mitte der Jungtriebe zuerst verfärbt. Die beginnende Schädigung war erkennbar an der Verfärbung der Nadelspitzen, die ihre normale grüne Färbung verloren; sie nahmen ein schwach graungrünes bis gelbgrünes Aussehen an, das

x) Anmerkung: 20,01 mg HF enthalten 19,00 mg F (Fluor)

auf einen Zerfall des Chlorophylls schließen läßt und sich nach und nach auf die ganze Nadelfläche erstreckte. Nach 3-tägiger Begasung waren vier von sechs Pflanzen stark geschädigt. Die jungen Nadeln der meisten Pflanzen zeigten Austrocknungserscheinungen. Etwa 70 % der jungen Nadeln hatten eine fahlgraue, teilweise bereits gelbliche Farbe. Im Gegensatz zu diesen Pflanzen zeigten zwei Pflanzen wesentlich schwächere Schädigungen: nur ein Teil ihrer Jungtriebe war geschädigt; die übrigen Jungtriebe sowie der Gipfeltrieb waren normal grün. Nach 3-tägiger Begasungsdauer wurden die Pflanzen aus dem Begasungsraum herausgenommen und zur weiteren Beobachtung in ein Gewächshaus gestellt. Im Verlauf einer Woche wurden die Schädigungen und Verfärbungen an den Jungtrieben deutlicher. Die Graufärbung wurde allmählich von einer rotbraunen bis gelbbraunen Farbe abgelöst. Die Schadenssymptome dehnten sich aber nicht auf weitere, bisher gesund aussehende Nadelpartien aus. Im Verlauf von einigen Wochen fielen die geschädigten Nadeln ab.

Begasungsversuch 8

Jahreszeit: Sommer (August 1959)

Begasungsdauer: 6 Tage (7.8.-13.8.1959)

Konzentration: ca. 0,100 mg HF/m³ Luft

Temperatur: bei Tag ca. 27° C
bei Nacht ca. 21° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 60 %

Für diesen Begasungsversuch wählten wir ebenfalls sechs dreijährige Fichtenpflanzen aus, deren Jungtriebe ausgewachsen und gleichmäßig dicht benadelt waren. Die Nadeln hatten eine grüne, kräftige Färbung. Die älteren Nadeln waren dunkelgrün gefärbt. Alle Pflanzen zeigten bei Versuchsbeginn ein kräftiges und gesundes Aussehen. Die Pflanzen wurden 6 Tage kontinuierlich mit 0,100 mg HF/m³ begast. Gegen Ende des 3. Begasungstages zeigten sich bei zwei Pflanzen die ersten Schädigungen.

Die Spitzen der jungen saftigen Triebe des ersten Wirtels, teilweise auch die des zweiten Wirtels, begannen zu welken. Die übrigen Pflanzen zeigten zu diesem Zeitpunkt keine sichtbaren Veränderungen. Zu Beginn des 5. Begasungstages traten auch an drei weiteren Pflanzen Schadsymptome auf. Nach 6-tägiger Begasung waren mit Ausnahme einer Pflanze, die nur geringfügige Schaden an den Nadelspitzen zeigte, sämtliche Pflanzen geschädigt. Die Nadeln der Jungtriebe waren welk und hatten sich verfärbt. Vereinzelt zeigten auch ältere Nadeln bereits schwache Verfärbungen nach olivgrün bis gelbgrün. Die Pflanzen wurden zur weiteren Beobachtung in ein Gewächshaus gebracht. Die Schädigungen der einzelnen Pflanzen prägten sich dann noch deutlicher aus. Die Verfärbung der jungen Nadeln ging nach und nach in gelbbraun bis rotbraun über; die Nadeln vertrockneten und fielen bei Berührung ab. Auch bei diesem Versuch blieben die am Ende der Begasung ungeschädigt erscheinenden Nadelpartien während der Beobachtung im Gewächshaus normal grün.

Begasungsversuch 9

Jahreszeit: Spätsommer (September 1959)

Begasungsdauer: 11 Tage (8.9.-19.9.1959)

Konzentration: ca. 0,02 mg HF/m³ Luft

Temperatur: bei Tag ca. 24° C

bei Nacht ca. 18° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 60-65 %

Die sechs dreijährigen Fichtenpflanzen dieses Versuches hatten einen ziemlich dichten und buschigen Wuchs. Die Pflanzen wurden elf Tage lang mit ca. 0,02 mg HF/m³ Luft begast. Am 7. Begasungstag zeigten die Nadelspitzen der an einer Pflanze vorhandenen Johannistriebe eine Aufhellung ihrer normalen grünen Farbe; diese ging in den folgenden Tagen in eine gelb- bis schmutziggraue Farbe über. Bei Versuchsende war etwa die vordere Hälfte dieser Jungtriebe geschädigt; die Triebspitzen trockneten aus und

hingen schlaff nach unten. Alle übrigen Pflanzen hatten nach 11-tägiger Begasung ein unverändertes, gesundes Aussehen. Sowohl die jungen als auch die älteren Nadeln dieser Pflanzen besaßen ihre normale grüne Farbe. Das Chlorophyll war nicht zerstört.

Nach Versuchsende wurden die Pflanzen in das Gewächshaus gebracht und weiter beobachtet. Selbst nach 4 Wochen konnten an den Fichten keine äußerliche erkennbare Schädigungen festgestellt werden. Mit Ausnahme der einen Pflanze, die außer den vollentwickelten "ausgereiften Nadeln" auch noch Johannistriebe aufwies. Aus dem Versuch geht daher hervor, daß $0,02 \text{ mg HF/m}^3$ Luft die Fichtenzpflanzen im Herbst bei einer Begasungsdauer von 11 Tagen nicht erkennbar schädigt. Lediglich im Zeitpunkt der ersten Nadelentwicklung kann diese Konzentration noch schädigen. Für sehr junge Nadeln liegt die "dosis toxica" wohl niedriger als $0,02 \text{ mg HF/m}^3$ Luft.

Bei Versuchsende konnten wir jedoch folgende Beobachtung machen: Die Nadelfläche der jungen Fichtennadeln, teilweise auch die der älteren (1 1/2-jährigen) Nadeln klebten beim Berühren mit den Fingern. Während des Versuches hatten die Nadeln einen harzartigen Stoff ausgeschieden, der teilweise die Nadeloberfläche bedeckte. Es war zeitlich leider nicht möglich den abgeschiedenen Stoff genauer zu untersuchen. Mit ziemlicher Sicherheit handelt es sich um einen harzartigen Stoff. Die Substanz ist stark lichtbrechend. Schon bei den ersten Probebegasungen mit Fluorwasserstoff war uns diese Erscheinung aufgefallen. Von Interesse wäre es, ob es sich um eine regelmäßig wiederkehrende Reaktion der Pflanzen handelt und ob sich dieser abgeschiedene Stoff in seiner Zusammensetzung in einem oder mehreren Bestandteilen von den normalen Ausscheidungen der Fichtennadeln unterscheidet. Falls dies der Fall ist, müßte es möglich sein, einen Rauchschatenstest daraus zu entwickeln.

Begasungsversuch 10

Jahreszeit: Herbst (Oktober 1959)
Begasungsdauer: 21 Tage (5.10.-26.10.1959)
Konzentration: ca. 0,01 mg HF/m³ Luft
Temperatur: bei Tag ca. 22-23° C
bei Nacht ca. 16° C
rel. Feuchtigkeit: ca. 55-60 %

Für diesen Begasungsversuch wählten wir sechs dreijährige Fichtenpflanzen aus, die gleichmäßig gewachsen waren. Sämtliche Jungtriebe waren ausgewachsen und bereits verholzt. Die Nadeln der Jungtriebe hatten normale grüne Farbe. Die älteren Nadeln waren dunkelgrün gefärbt. Die Pflanzen waren bei Begasungsbeginn völlig gesund und hatten ein frisches Aussehen. Die Pflanzen wurden 21 Tage lang jeweils 10 Stunden, von 8 Uhr morgens bis 18 Uhr abends mit ca. 0,01 mg HF/m³ Luft begast; während der Nacht ruhte die Begasung. Bei diesen Versuchsbedingungen zeigten sowohl die jungen als auch die älteren Nadeln nach 21-tägiger Begasung keine visuell erkennbaren Schädigungen. Die Nadeln der Jungtriebe waren noch wie bei Begasungsbeginn frisch und gleichmäßig grün; sie zeigten keine Chlorophyllausbleichungen. Auch die älteren Nadeln hatten sich während der Dauer des Versuches nicht verändert. Wir konnten bei diesem Versuch an den Nadeln auch keine Harzausscheidungen beobachten. Nach Beendigung des Versuches blieben die Pflanzen zur weiteren Beobachtung im Gewächshaus stehen. Während der folgenden sechs Wochen wurden sie auf eventuell auftretende nachträgliche Schädigungen beobachtet. Auch nach dieser Zeit konnten wir keinerlei sichtbare Schädigungen feststellen.

Begasungsversuch 11

Jahreszeit: Spätherbst (November/Dezember 1959)
Begasungsdauer: 21 Tage (20.11.-11.12.1959)
Konzentration: ca. 0,06 mg HF/m³ Luft
Temperatur: bei Tag ca. 20-22° C
bei Nacht ca. 13° C
rel. Feuchtigkeit: ca. 55-60 %

Die dreijährigen Fichtenpflanzen wurden vom Versuchsgarten Grafrath geholt und sofort in die Begasungsapparatur gebracht. Die Pflanzen standen im Versuchsgarten im Freien und hatten das typisch winterliche Erscheinungsbild: fahlgrüne, aber gesunde Farbe. Der Boden, in dem sie standen, war noch nicht gefroren. Zur Begasung benutzten wir fünf normale Fichtenpflanzen und eine Stickstoffmangelpflanze, die sich von den übrigen Pflanzen durch ihre hellgrüne Färbung der Nadeln unterschied. Durch Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde festgestellt, daß es sich bei diesen Pflanzen tatsächlich um N-Mangelerscheinungen handelte. Die Pflanzen konnten nicht bei der der Jahreszeit entsprechenden niedrigen Außentemperatur begast werden, da im Institut kein Klimaraum vorhanden war. Die Pflanzen mußten also den Temperaturschwankungen des Raumes, in dem unsere Begasungsanlage stand, unterworfen werden. Tagsüber blieb die Temperatur infolge eingeschalteter Beleuchtung und der Zentralheizung des Labors ziemlich konstant bei 20-22° C; nachts sank die Temperatur auf ca. 12° C ab. Nach 14-tägiger Begasung mit ca. 0,06 mg HF/m³ Luft zeigten die Pflanzen keinerlei sichtbare Veränderungen. Die Begasung wurde deshalb weitere 7 Tage bei gleicher Konzentration, also insgesamt 21 Tage, fortgeführt. Am 15. Begasungstag zeigte die N-Mangelpflanze an den Spitzen der einjährigen Nadeln des 1. und 2. Wirtels leichte Schäden; die Nadelspitzen verfärbten sich graugelb. Bis gegen Ende des Versuches waren die meisten einjährigen Nadeln dieser Pflanze von der Spitze her, teils bis zu einem Drittel der Nadellänge verfärbt. Nach 21-tägiger Begasung konnten wir an den übrigen 5 Fichtenpflanzen keinerlei sichtbare Veränderungen beobachten; sowohl die einjährigen als auch die älteren Nadeln hatten ein unverändertes Aussehen. Eine dreiwöchige Begasung mit ca. 0,06 mg HF/m³ Luft hatte zu dieser Jahreszeit keine sichtbaren Schädigungen hervorgerufen. In den folgenden Wochen standen die Pflanzen zur weiteren Beobachtung im Gewächshaus. Auch während dieser Periode zeigten sich keinerlei Veränderungen.

Begasungsversuch 12

Jahreszeit: Winter (Dezember 1959)

Begasungsdauer: 10 Tage (14.12.-24.12.1959)

Konzentration: ca. 0,08 mg HF/m³ Luft

Temperatur: bei Tag ca. 22° C
bei Nacht ca. 11-12° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 55 %

Die sechs dreijährigen Fichtenpflanzen (fünf normale Fichtenpflanzen und eine N-Mangelpflanze) wurden 10 Tage mit ca. 0,08 mg HF/m³ Luft begast. Die verwendeten Versuchspflanzen befanden sich nicht mehr im völligen Winterzustand, da sie vor Versuchsbeginn bereits 3 Wochen im schwach geheizten Gewächshaus bei ca. 12° C gestanden hatten. Die fünf normalen Fichtenpflanzen hatten die charakteristisch winterliche fahlgrüne Färbung. Die N-Mangelpflanze hatte hellgrüne bis gelbgrüne junge Nadeln, die älteren Nadeln waren etwas dunkler gefärbt. Sämtliche Pflanzen hatten ein frisches Aussehen.

Nach 4-tägiger Begasung zeigten sich bei der N-Mangelpflanze die ersten leichten Schäden. Ältere Nadeln, hauptsächlich am Stamm, verfärbten sich. Die Schädigungen der N-Mangelpflanze wurden bis Versuchsende nicht wesentlich stärker. Nach 6-wöchiger Beobachtungszeit im Gewächshaus nach Abschluß der Begasung konnten wir keine weiteren Schädigungen an den Pflanzen feststellen. Im Frühjahr trieben diese Pflanzen wieder aus; die Knospen waren also nicht geschädigt worden. Vereinzelt konnten wir bei diesen Pflanzen das Auftreten der schon erwähnten harzartigen Abscheidung beobachten.

Begasungsversuch 13

Jahreszeit: Frühling (Mai/Juni 1960)

Begasungsperiode 1: Begasungsdauer: 8 Tage (16.5.-24.5.1960)

Konzentration: ca. 0,01 mg HF/m³ Luft

Temperatur: bei Tag ca. 24-26° C
bei Nacht ca. 16° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 60 %

Begasungsperiode 2: Begasungsdauer: 14 Tage (24.5.-7.6.1960)
Konzentration: ca. 0,025 mg HF/m³ Luft
Temperatur: bei Tag ca. 26° C
bei Nacht ca. 17° C
rel. Feuchtigkeit: ca. 55-60 %

Von den sechs Fichtenpflanzen, die für den Begasungsversuch verwendet wurden, war ein Teil noch im Austreiben begriffen, ein Teil hatte bereits ausgewachsene Jungtriebe. Sämtliche Jungtriebe zeigten ein saftiges und frisches Aussehen; sie waren intensiv hellgrün gefärbt. Die Jungtriebe waren im allgemeinen dicht benadelt; auch die älteren Nadeln waren gesund und kräftig und zeigten eine grüne bis dunkelgrüne Färbung.

Nach der 8-tägigen Begasungsperiode 1 mit ca. 0,01 mg HF/m³ Luft konnten wir an den sechs Versuchspflanzen keine sichtbaren Veränderungen feststellen. Die jungen Triebe hatten ein unverändert gesundes Aussehen; weder Welkungs- noch Ausbleichungserscheinungen waren an den Versuchspflanzen zu erkennen.

Während der 14-tägigen Begasungsperiode 2 mit ca. 0,025 mg HF/m³ Luft dagegen traten bei 3 Pflanzen schwächere Schädigungen an den jungen Nadeln auf. Vereinzelte Nadelgruppen der jungen Triebe, besonders von denen des ersten Wirtels, welkten und verfärbten sich graugrün, teils von der Nadelspitze her, teils in der Mitte der Nadeln. Diese Schadsymptome setzten bei dieser Konzentration nicht schlagartig ein, sondern kamen langsam schleichend zum Vorschein. An drei von den sechs Versuchspflanzen konnte man zu Versuchsende keine Schädigungen beobachten. Die Pflanzen wurden zur weiteren Beobachtung in das Gewächshaus gebracht und über eine Zeitspanne von 4 Wochen laufend auf allenfalls auftretende Schäden kontrolliert. Die vorhandenen Schädigungen breiteten sich nicht weiter aus. Die geschädigten Nadeln wurden rotbraun, vertrockneten und fielen teilweise ab. An den älteren Nadeln konnten keine Veränderungen festgestellt werden. Die übrigen drei Pflanzen, die bei Versuchsende keine visuellen Schädigungen aufwiesen, blieben äußerlich gesund und frisch.

Dieser Versuch ist im Rahmen aller Begasungsversuche wohl als der entscheidendste anzusehen. Zeigt er doch, daß 0,01 mg HF/m³ Luft im Laufe von 8 Tagen bei Fichten mit Nadeln im ersten Entwicklungszustand noch keinen Schaden verursacht, daß jedoch bei 0,025 mg HF/m³ Luft schon nach einigen Tagen die ersten Schäden auftreten.

Zusammenfassend kann aus den Begasungsversuchen 7 - 13 gefolgert werden, daß unter den geschilderten Bedingungen an 3-jährigen eingetopften Fichtenjungpflanzen bei kontinuierlicher Begasung über mehrere Tage, teils auch Wochen, hinweg, die ersten sichtbaren Schäden an frisch entwickelten Nadeln bei einer Konzentration von ca. 0,025 mg HF/m³ Luft auftreten. Dieser Schädigungsgrad ist jedoch von Entwicklungszustand und Individualeigenschaften abhängig. Im Winterzustand traten selbst bei einer Konzentration von 0,06 mg HF/m³ Luft noch keine sichtbaren Schäden an den jungen Nadeln auf. Jedoch sind schlecht ernährte Pflanzen weniger widerstandsfähig als gut ernährte, wie aus den Schädigungen der begasten N-Mangelpflanzen hervorgeht.

2. 234 Fluorwasserstoffbegasung von "normalen" Fichtenpflöpflingen und Fichtenpflöpflingen, die sich phänotypisch gegen Fluorabgase resistent erwiesen haben

Begasungsversuch 14

Jahreszeit: Spätsommer (August/September 1960)

Begasungsperiode 1: Begasungsdauer: 10 Tage (31.8.-10.9.1960)

Konzentration: ca. 0,03 mg HF/m³ Luft

Temperatur: bei Tag ca. 25-26° C

bei Nacht ca. 17° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 60 %

Begasungsperiode 2: Begasungsdauer: 7 Tage (12.9.-19.9.1960)

Konzentration: ca. 0,1 mg HF/m³ Luft

Temperatur: bei Tag ca. 23-24° C

bei Nacht ca. 17° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 55-60 %

Im Begasungsraum standen acht Fichtenpflanzen, und zwar eine normale 3-jährige Fichte aus Saat, drei normale 3-jährige Fichtenpflöpflinge, drei 2-jährige Pflöpflinge von Fichten, die sich phänotypisch gegen Fluorabgase resistent erwiesen hatten, sowie ein 3-jähriger Pflöpfling von einer gegen SO₂ resistenten Fichte. Die 3-jährige Sämmlingsfichte zeigte ein gesundes Aussehen, hatte dichten Wuchs und viele voll ausgewachsene Jungtriebe, die gleichmäßig mit frischen grünen Nadeln besetzt waren.

Während der Begasungsperiode 1 traten nur an den jungen Gipfeltrieben schwache Verfärbungen einzelner Nadeln ein. Nach 7-tägiger Begasung mit 0,1 mg HF/m³ Luft (Begasungsperiode 2) war fast die Hälfte aller Jungtriebe schwer geschädigt. In den jungen Nadeln war das Chlorophyll weitgehend zerstört. Die Nadeln zeigten eine graue bis grau-gelbe Farbe. Die älteren Nadeln waren nur zum Teil geschädigt; sie waren leicht verfärbt und trockneten aus.

Die drei normalen Pflöpflinge, deren Pflöpfreiser vom gleichen Baum stammten, besaßen gut gewachsene Jungtriebe

mit kräftigen, dicht stehenden, dunkelgrünen Nadeln. Die älteren Nadeln standen weniger dicht, zeigten aber eine gesunde grüne Färbung. Nach 10-tägiger Begasung mit $0,03 \text{ mg HF/m}^3$ Luft verfärbten sich an allen drei Pflanzen einzelne Nadelgruppen der jungen Triebe, und zwar vorwiegend die Nadeln an den Spitzen der Triebe. Die Schädigung betraf im allgemeinen zuerst die jüngsten Nadeln an den Trieben. Vereinzelt wurden einige junge Nadeln auch in der Mitte der Triebe verfärbt. Die Schädigung setzte ganz langsam und schleichend ein und wurde bis zum 10. Begasungstag nicht deutlicher. Die älteren Nadeln blieben ohne sichtbare Schäden. Die anschließende Begasung mit $0,1 \text{ mg HF/m}^3$ Luft (Begasungsperiode 2) führte bereits nach wenigen Tagen zu stärkeren Schäden. Am Ende der Begasung waren die Nadeln an den jungen Trieben, teilweise bis zur Mitte des Triebes, olivgrau bis gelbgrau verfärbt und geschädigt. Die Jungtriebe aller drei Pflanzen hatten nach dieser Begasung stark gelitten. Die älteren Nadeln an den zweijährigen Trieben und am Stamm waren olivgrau, teilweise bereits ausgetrocknet und abgefallen. Nach Abschluß der Begasung ließen wir die Pflanzen noch einige Wochen stehen; die Schäden traten dabei noch deutlicher in Erscheinung. Die jungen geschädigten Nadeln verfärbten sich rotbraun und fielen bei Berührung ab. Die älteren Nadeln fielen während der Beobachtungszeit grobenteils ab.

Die drei, von einer gegen Fluor resistenten Fichte stammenden Pfropflinge zeigten einen ähnlichen gesunden Wuchs und dicht benadelte Jungtriebe, wie die drei normalen Pfropflinge. Nach 10-tägiger Begasung ließen sich an diesen Pfropflingen keine Veränderungen in der Nadelfarbe feststellen. Auch die jungen Nadeln waren völlig gesund und unbeschädigt. Nach 7-tägiger Einwirkung von $0,1 \text{ mg HF/m}^3$ Luft (Begasungsperiode 2) zeigte sich hier ein ganz anderes Bild als bei den nicht-resistenten Pfropflingen: Nur einige Nadelgruppen der jungen Triebe hatten sich verfärbt; an den 2-jährigen Nadeln waren die Schädigungen geringfügig und nur ca. 20 % der Nadeln vertrocknet. Im Ganzen hatten aber die Pflanzen auch am Ende

der Begasungsperiode ein frisches und relativ gesundes Aussehen. Der 3-jährige Fichtenpflöpfung, dessen Reis aus einem Rauchschadensgebiet im Rheinland mit vorwiegender Schwefeldioxydeinwirkung stammt, erwies sich bei dieser Fluorbegasung überraschenderweise auch gegen dieses Gas als sehr resistent. Der Pflöpfung zeigte noch am Ende der Begasung die gesunde grüne Färbung der Nadeln. Es liegt also das sehr erfreuliche und zunächst nicht erwartete Ergebnis vor, daß ein gegen SO_2 resistenter Fichtenklon auch gegen fluorhaltige Luft wesentlich widerstandsfähiger ist, als beliebige andere Fichten. Der hier untersuchte Klon vertrat im Vergleich zu anderen Fichten mindestens die 3-fache Fluorkonzentration, ohne sichtbare Schäden auftraten (Abb. 8).



Abb. 8

Begasungsversuch 14: Links ein Zweig eines "resistenten" Fichtenpflöpfings mit relativ gesunden Nadeln, rechts ein Zweig eines "normalen" Fichtenpflöpfings mit starken Schäden an den jungen Nadeln; Aufnahme nach einer Begasung mit $0,03 \text{ mg HF/m}^3$ Luft, 10 Tage lang und anschließend 7 Tage lang $0,1 \text{ mg HF/m}^3$ Luft.

2. 235 Fluorwasserstoffbegezung von Fichtenpflanzen,
die mit unterschiedlichen Stickstoff- und Fluor-
mengen gedüngt wurden.

Für diesen Versuch wurden 3-jährige Fichtenpflanzen in gereinigtem Quarzsand kultiviert und mit Nährlösungen verschiedener Zusammensetzungen gegossen. Die Versuchspflanzen wurden zunächst in zwei Gruppen, A und B, unterteilt. Die Pflanzen der Gruppen A wurden mit optimalen N-Mengen versorgt; die Gruppen B erhielten N-Mengen, die zur Deckung des N-Bedarfs der Pflanzen nicht ausreichten.

1 Liter der verwendeten Nährlösungen enthielt:

Substrat:	Gruppe A ₁ u. A ₂	Gruppe B ₁ u. B ₂
NH ₄ NO ₃	1142 mg	71 mg
KH ₂ PO ₄	1111 mg	1111 mg
CaCl ₂ ·6H ₂ O	1334 mg	1334 mg
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1780 mg	1780 mg
Fe-Zitrat	25 mg	25 mg

Spurenelemente wurden nicht beigegeben, in der Annahme, daß in den 3-jährigen Pflanzen für die Dauer des Versuches ausreichende Mengen an Spurenelementen vorhanden waren. Ab Februar 1960 wurden die Fichtenpflanzen im Gewächshaus in München kultiviert und mit den genannten Nährlösungen mehrere Monate lang gegossen. Alle Pflanzen trieben im Frühjahr 1960 normal aus und entwickelten gut benadelte Jungtriebe, die sich lediglich in der Nadelfärbung unterschieden: Während die Pflanzen der Gruppe A normale, intensiv grüne Nadeln besaßen, zeigten die Pflanzen der Gruppe B wesentlich hellere grüne Nadeln.

Zu Beginn des Monats Juni unterteilten wir die aus jeweils sechs Pflanzen bestehenden Gruppen A und B in zwei Untergruppen bestehend aus je drei Pflanzen:

A₁ und A₂ sowie B₁ und B₂. Die Gruppen A₁ und B₁ erhielten die normale Nährlösung wie bisher; die Gruppen A₂ und B₂ bekamen zusätzlich 10 Wochen lang 10 mg NaF/liter Nährlösung; dann wurden auch diese Pflanzen bis zum Bega-

sungsbeginn, etwa 2 Wochen lang mit der ursprünglichen Nährlösung gegossen. Die Pflanzen zeigten zu diesem Zeitpunkt keinerlei Veränderungen ihrer ursprünglichen Nadelfarbe; sie wiesen keine sichtbaren Schäden auf, die durch die Natriumfluoridzugabe über den Boden verursacht hätte sein können.

Die Fragestellung lautete nun: Hat die Stickstoffversorgung einen Einfluß auf die Widerstandsfähigkeit von jungen Fichtenpflanzen gegenüber atmosphärischem Fluorwasserstoff und wird die Widerstandsfähigkeit durch Fluorgaben über den Boden verringert?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden die Fichtenpflanzen mit folgenden Fluorwasserstoffmengen begast:

Begasungsversuch 15

Begasungsperiode 1: Begasungsdauer: 10 Tage (31.8.-10.9.1960)

Konzentration: ca. 0,03 mg HF/m³ Luft

Temperatur: bei Tag ca. 25-26° C

bei Nacht ca. 17° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 60 %

Begasungsperiode 2: Begasungsdauer: 3 Tage (12.9.-14.9.1960)

Konzentration: ca. 0,1 mg HF/m³ Luft

Temperatur: bei Tag ca. 23-24° C

bei Nacht ca. 17° C

rel. Feuchtigkeit: ca. 55-60 %

Nach 10-tägiger Begasung ergab sich folgendes Bild:

Die Pflanzen mit guter N-Versorgung, ohne Fluoridzusatz, zeigten keinerlei Schädigung. Die Pflanzen mit optimaler N-Gabe, aber Fluoridzusatz in der Nährlösung besaßen geringere Widerstandskraft. Die Spitzen der jungen Triebe begannen sich zu verfärben und auszutrocknen. An der Pflanze mit niedriger N-Gabe, ohne Fluoridgabe ließen sich Schädigungen nicht einwandfrei feststellen. Am stärksten in Mitleidenchaft gezogen war die Pflanze, welche in der Nährlösung zu wenig N und zugleich NaF bekam: Bei dieser Pflanze waren

fast sämtliche Jungtriebe bis zur Hälfte der Trieblänge geschädigt; die Nadeln hatten sich schmutzig gelbgrau verfärbt.

Die anschließende Begasung mit $0,1 \text{ mg HF/m}^3$ Luft für die Dauer von 3 Tagen führte bei den beiden Pflanzen, die NaF erhalten hatten, zu starken Schädigungen; diese waren am ausgeprägtesten bei der Pflanze, die neben der NaF-Gabe zugleich schlecht mit N versorgt war; fast alle Nadeln der 1-jährigen Triebe waren abgefallen. An der mit NaF "gedüngten", aber gleichzeitig gut mit N versorgten Pflanze erstreckten sich die Schäden nur auf die Nadeln am vorderen Teil der Jungtriebe (Abb. 9). Auch die beiden Pflanzen, die kein NaF in der Nährlösung erhielten, aber mit unterschiedlichen N-Mengen versorgt wurden, zeigten Unterschiede: Die reichlich mit N versorgte Pflanze wies nur geringfügige Schädigungen an den Nadelspitzen auf, während die schlecht mit N versorgte Pflanze am Schluß der Begasung sowohl an den jungen als auch an alten Nadeln Verfärbungen und Austrocknungserscheinungen zeigte. Auch nach zweiwöchiger Beobachtung der Pflanzen im Gewächshaus nach Beendigung des Begasungsversuches hatte sich das Gesamtbild der 4 Pflanzen nicht verändert.

Der Versuch wurde anschließend mit weiteren 4 entsprechend ernährten Pflanzen und mit den gleichen Begasungskonzentrationen und -zeiten wiederholt und führte wiederum zu dem selben Ergebnis: Durch die Zugabe von NaF zum Nährsubstrat wird die Widerstandsfähigkeit der Fichtenpflanzen gegenüber Fluorwasserstoffbegasung geschwächt. Außerdem geht aus diesem Begasungsversuch hervor, daß die Stickstoffversorgung der Fichtenpflanzen nicht ohne Bedeutung für ihre Widerstandskraft gegenüber Fluorwasserstoff ist. Gute Stickstoffversorgung erhöht die Widerstandskraft der Pflanzen.



Abb. 3

Begasungsversuch 15: Links Pflanze der Gruppe A₁ (optimale N-Versorgung, keine NaF-Zugabe) zeigt nahezu keine Schädigungen; rechts Pflanze der Gruppe A₂ (optimale N-Versorgung, NaF-Zugabe in der Nährlösung) zeigt ausgeprägte Schädigungen der Nadeln im vorderen Teil der Jungtriebe. Aufnahme nach einer Begasung mit 0,03 mg HF/m³ Luft, 10 Tage lang und anschließend 3 Tage lang mit 0,1 mg HF/m³ Luft.

2.24 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Durch fünf sich jeweils über mehrere Wochen erstreckende kontinuierliche SO₂-Begasungsversuche wurde die Wirkung verschiedener SO₂-Konzentrationen auf die Gesundheit dreijähriger eingetopfter Fichten beobachtet. Insbesondere sollte die Grenzkonzentration ermittelt werden, bei der die ersten sichtbaren Schäden in Erscheinung treten. Unter unseren Versuchsbedingungen nahmen die Fichten bei 0,5 mg SO₂/m³ Luft im Verlaufe von 3 Wochen noch keinen sichtbaren Schaden, während bei 1,0 und 1,5 mg SO₂/m³ Luft schon nach einer Begasungszeit von ca. 14 Tagen die ersten Schäden erkennbar wurden. Die Grenzkonzentration liegt demnach zwischen 0,5 und 1,0 mg SO₂/m³. Die Schädigung ist jedoch von Entwicklungszustand, Ernährungszustand und Individualeigenschaften abhängig. Fichten im Winterzustand - ehe die Knospen geöffnet waren - vertrugen noch 1,0 mg SO₂/m³ Luft über längere Zeit,

während bei gleicher Konzentration frische Triebe und junge Nadeln schwach geschädigt wurden. Schlecht mit Stickstoff versorgte Pflanzen litten eher und stärker unter der gleichen Konzentration als gut mit allen Nährstoffen versorgte Pflanzen. Selbst bei gleich gut ernährten und gleich entwickelten Pflanzen traten merkbare Individualunterschiede in der Schädigung auf.

Fichtenpfropflinge, deren Reiser von phänotypisch rauchresistenten Altlichten gewonnen worden waren, haben bei den hohen Konzentrationen von 2,0 und 1,5 mg SO_2/m^3 Luft erheblich weniger Schaden gelitten als normale Pfropflinge oder gleichalte aus Saatgut erzogene Fichten beliebiger Herkunft. Bei 2,0 mg SO_2/m^3 Luft blieben die resistenten Pfropflinge nahezu unbeschädigt, während die Vergleichspflanzen erheblichen Schaden erlitten. Die Ergebnisse bestärken die Vermutung, daß die ausgewählten Resistenzlichten auf erblicher Grundlage gegen SO_2 widerstandsfähiger sind.

Ein in die Begasungsversuche einbezogener ^{alte} Kiefernpfropfling, dessen Reis von einer phänotypisch relativ rauchresistenten Kiefer im Ruhrgebiet stammte, erwies sich dagegen nicht als widerstandsfähiger als die Vergleichskiefern; dieser Pfropfling nahm im Gegenteil sogar mehr Schaden als die Vergleichskiefern. Dies belegt die Beobachtung, die bereits bei der Auswahl der Resistenzkiefern gewonnen wurde, daß im Rauchschadensgebiet die Unterschiede in der Anfälligkeit bei Kiefer erheblich geringer sind als bei Fichte, daß es also bei Kiefer wesentlich schwieriger sein dürfte als bei Fichte, auf genetischer Grundlage resistente Individuen ausfindig zu machen.

Durch sieben sich teilweise über Wochen erstreckende Begasungsversuche mit Fluorwasserstoff wurde die Wirkung verschiedener HF-Konzentrationen auf die Gesundheit dreijähriger eingetopfter Fichten beobachtet. Zunächst wurde die Grenzkonzentration ermittelt, bei der die ersten sichtbaren Schaden in Erscheinung treten. Unter unseren Versuchsbedingungen erlitten die Fichten bei einer drei Wochen dauernden Begasung mit 0,01 - 0,015 mg HF/m^3 Luft noch keinen sichtbaren Schaden.

Bei einer Konzentration von $0,025 \text{ mg HF/m}^3$ Luft wurden die ersten Schäden nach ca. 14 Tagen erkennbar. Die Grenzkonzentration liegt demnach zwischen $0,015 - 0,025 \text{ mg HF/m}^3$ Luft. Die Schädigung ist jedoch sehr vom Entwicklungszustand, vom Ernährungszustand und von Individualeigenschaften abhängig. Im Winterzustand vertrugen normale Fichten $0,06 \text{ mg HF/m}^3$ Luft über längere Zeit ohne Schaden zu leiden, während die gleiche Konzentration im Frühjahr bereits schwere Schäden hervorrief. Die Schäden traten im Frühjahr in erster Linie an den jungen Trieben und Nadeln auf.

Unzureichend mit Stickstoff versorgte Pflanzen litten bei gleicher Konzentration früher und stärker als normale gut ernährte Pflanzen. Auch bei gleich gut ernährten Pflanzen ergaben sich aus individueller Veranlagung Unterschiede im Schadensausmaß. Durch Zugabe von NaF zum Nährsubstrat wird die Widerstandsfähigkeit der Fichtenpflanzen gegenüber atmosphärischem Fluorid (Fluorwasserstoff) geschwächt.

Fichtenpfropflinge, deren Edelreiser von phänotypisch fluorresistenten Fichten gewonnen worden waren, haben bei einer Begasung mit $0,03 \text{ mg HF/m}^3$ Luft keinen Schaden und bei einer Begasung mit $0,1 \text{ mg HF/m}^3$ Luft erheblich weniger Schaden erlitten, als normale dreijährige Sämlingsfichten und Fichtenpfropflinge, deren Reiser von beliebigen nicht-resistenten Fichten stammen. Ein in die F-Begasung einbezogener Fichtenpfropfling, dessen Reis aus einem SO_2 -Rauchschadensgebiet stammt, erlitt auch bei $0,1 \text{ mg HF/m}^3$ Luft keine sichtbaren Schädigungen. Er ist also gegen SO_2 und HF erheblich resistenter als beliebige vergleichbare Fichten.

3. Chemische Analysen an Fichten- und Kiefernadeln

3.1 Einleitung und Problemstellung

Aus der Erkenntnis heraus, daß auch ein praktisch ausgerichtetes Forschungsvorhaben sehr oft entscheidend durch Grundlagenforschung gefördert werden kann, wurde nicht nur der im Teil 2 dargestellte Weg der Auswahl relativ gesund gebliebener Einzelbäume gewählt, sondern es wurden darüber hinaus auch verschiedene grundlegende Probleme, die mit dem Thema im Zusammenhang stehen, in Angriff genommen.

Um einen Einblick in das unterschiedliche Verhalten und die unterschiedliche Widerstandskraft von Pflanzen gegenüber äußeren Einflüssen, z. B. gegenüber Krankheitserregern, gegenüber Kälte oder gegenüber Giftstoffen zu bekommen, bedient man sich häufig der chemischen Pflanzenanalyse. Schon seit Beginn der forstlichen Rauchschadensuntersuchungen verwendet man die chemische Analyse mit Erfolg zur Diagnose von Rauchschäden (v. SCHRÖDER u. REUSS 1883, BREDEMANN u. RADELOFF 1933 a, BALKS 1953, WENTZEL 1958 b). Die durch Schwefeldioxyd oder Fluorverbindungen verunreinigte Luft ruft eine Erhöhung des Schwefel- bzw. Fluorgehaltes in Blättern und Nadeln hervor; der durch quantitative chemische Analyse ermittelte Schwefel- bzw. Fluorgehalt des Pflanzenmaterials kann daher die Rauchschadensdiagnose unterstützen.

Zur Sicherung des diagnostischen Wertes solcher Analysen ist es wichtig, die natürliche Schwankungsbreite des Schwefel- und Fluorgehaltes in nicht von Rauch beeinflussten Koniferen-Nadeln zu kennen. Es sollte daher der Schwefel- und Fluorgehalt in den Nadeln von Fichten und Kiefern verschiedener bayerischer Wuchsgebiete, die weitgehend außerhalb des Einflusses größerer Rauchquellen liegen, untersucht werden, um die Schwankungsbreite dieser Werte zwischen verschiedenen Wuchsgebieten zu klären. Anschließend war auch die Schwankungsbreite des Schwefel- bzw. Fluorgehaltes von Baum zu Baum innerhalb eines Bestandes zu klären.

Vor allem aber sollte geprüft werden, ob sich die im Ruhrgebiet ausgewählten phänotypisch rauchresistenten Fichten- und Kiefernindividuen im Schwefelgehalt ihrer ein- und zweijährigen Nadeln von den mehr oder weniger rauchgeschädigten Individuen unterscheiden.

3.2 Analysenmethoden

3.21 Vorbereitung des Pflanzenmaterials

Für die verschiedenen chemischen Pflanzenanalysen wird z.T. frisches, teilweise luftgetrocknetes und teilweise gedarrtes Pflanzenmaterial verwendet. Da die Schwefel- und Fluorbestimmungen häufig erst längere Zeit nach der Entnahme der Nadelproben ausgeführt werden konnten, wurden die Analysen nicht an frischem Material durchgeführt, was für die hier dargestellten Analysen auch nicht erforderlich war.

Beim Trocknen der Pflanzenproben bei Temperaturen über 100°C ist nicht nur mit einem Verdampfen des in der Pflanzensubstanz vorhandenen Wassers, sondern auch mit dem Verlust anderer leicht flüchtiger Verbindungen zu rechnen. Um derartige mögliche Verluste zu vermeiden, wurden alle Proben nach der im Münchner Institut für Bodenkunde und Standortlehre seit Jahren bei der Durchführung von Nadelanalysen bewährten Methode vorgetrocknet: 12 bis 14 Stunden im Trockenschrank bei 65°C . Das getrocknete Nadelmaterial wurde in Pergamenttüten aufbewahrt. Vor der Einwaage für die Analyse wurde eine entsprechende Menge Nadelmaterial im Starmix trocken zerkleinert. Der größere Teil des so erhaltenen Nadelpulvers wurde für die Analyseneinwaage verwendet; die restliche Menge wurde gewogen und anschließend etwa 24 Stunden auf 105°C erhitzt, um das Trockengewicht des Pflanzenmaterials zu ermitteln; dadurch konnten bei den Analyseergebnissen der Restwassergehalt der Nadeln berücksichtigt und die Analyseergebnisse einheitlich auf "Einwaage Trockengewicht" bezogen werden. Die geschilderte Art der Vorbereitung der Nadelproben (Trocknung, Zerkleinerung, Einwaage) war für die Sulfat-Schwefel- und die Fluoranalysen gleich.

3.22 Schwefel-Analysen

Fast ebenso alt wie die Anwendung der chemischen Pflanzenanalyse zur Diagnose von Rauchschäden sind die Bemühungen zur Schaffung einer Analysemmethode, die den Schwefelgehalt des pflanzlichen Materials quantitativ und mit gut reproduzierbaren Ergebnissen erfaßt. BARLOW (1903) unterzog die bis dahin bekannten Methoden einer eingehenden Prüfung. Später führte JUNGE (1940) vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Gesamtschwefels in der Pflanzensubstanz durch. In neuester Zeit verglich BUCK (1961) die gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Pflanzen. Die meisten Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in der Pflanzensubstanz zielen darauf ab, den Gesamt-Schwefel zu erfassen, was mit den einzelnen Methoden mehr oder weniger gut gelingt. In neuerer Zeit wurde versucht, einzelne Fraktionen des Schwefels in der Pflanze zu erfassen (THOMAS et al. 1944, THOMAS et al. 1950 a, SCHARRER u. JUNG 1955, DAHMEN 1959). THOMAS und Mitarbeiter fanden, daß das von den Pflanzen aus der Atmosphäre aufgenommene Schwefeldioxyd in der Hauptsache als Sulfat und nur unwesentlich in Form von organischen Schwefelverbindungen festgelegt wird. Es schien daher ausreichend, zur Ermittlung der Beeinflussung von Koniferen durch Schwefeldioxyd in den Nadeln nur den Sulfat-Schwefel zu bestimmen.

Als eine für Serienuntersuchungen gut geeignete Analysemmethode wurde dazu die von SCHARRER und JUNG (1955) angegebene Arbeitsvorschrift für die Bestimmung des Sulfatschwefels in pflanzlichem Material angewendet: 3 - 4 g trockene Pflanzensubstanz werden jeweils in ein 400 ccm Becherglas gebracht und mit 150 ccm 5 %iger Salzsäure, sowie mit 4 g Aktivkohle versetzt (die Kohle wurde vor ihrer Verwendung auf Sulfatfreiheit geprüft). Pflanzensubstanz, Kohle und Salzsäure werden anschließend 30 min. gekocht und nach dem Abkühlen quantitativ in einen 250 ccm-Kolben durch ein Faltenfilter filtriert. Der Kolben wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Für die Sulfatbestimmung werden jeweils 100 ccm entnommen. Der vorhandene Sulfatschwefel wird mit 5 %iger Bariumchloridlösung in

der Siedhitze ausgefällt und anschließend gravimetrisch bestimmt.

3.23 Fluor-Analysen

Da es sich bei allen hier durchzuführenden Fluoranalysen um ausgesprochene Mikrobestimmungen handelt, ist außerordentlich sorgfältiges Arbeiten und die genaue Einhaltung einer bewährten Arbeitsvorschrift unbedingte Voraussetzung. Nicht zuletzt ist das Gelingen der Fluor-Bestimmung von der richtigen Vorbereitung der Proben abhängig.

Für die hier durchzuführenden Analysen wurde die seit Jahren mit gut reproduzierbaren Ergebnissen von den Vereinigten Aluminiumwerken A.G., Werk Pöding, verwendete Analyse-methode gewählt, die sich weitgehend an die von BIELFELDT (1954) angegebene Vorschrift anlehnt. Das Fluor wird dabei von größeren Mengen Fremdionen nach der von WILLARD und WINTER (1933) angegebenen Perchlorsäure-Destillation abgetrennt.

Arbeitsvorschrift: 1 - 2 g vorgetrocknetes Pflanzenmaterial wird zusammen mit 0,2 g MgO (fluorfrei) in einen Nickel-Tiegel eingewogen. Dazu gibt man 4 ml 0,2 n NaOH und etwas Wasser; man läßt über Nacht im Trockenschrank vorsichtig eindampfen. Der eingetrocknete Rückstand wird bei ca. 600° C verascht. Der Veraschrungsrückstand wird mit 10 ml NaOH (ca. 30 %ig) aufgenommen und anschließend zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig dest. Wasser versetzt, um eine langsame Aufschwellung zu erreichen. Der aufgeschwellte Veraschrungsrückstand wird quantitativ in die Destillationsapparatur gespült und mit 30 ml Perchlorsäure (70 %ig) versetzt. Destillation und anschließende photometrische Fluorbestimmung werden nach der im Abschnitt 2.223 beschriebenen Methode durchgeführt. Bei Fluorgehalten von 0,01 - 0,1 mg/g Pflanzensubstanz erreicht man bei der Durchführung des geschilderten Verfahrens eine Genauigkeit von ± 5 bis 10 %.

3.3 Untersuchungen über den Streubereich des Schwefel- und Fluorgehaltes in Fichten- und Tannenwäldern in rauchunbeeinflussten Gebieten.

Schwefel wird von den höheren Pflanzen im allgemeinen aus dem Boden in Form des Sulfats aufgenommen. Das Sulfat ist das normale Ausgangsprodukt für den S-Stoffwechsel der höheren Pflanze (BAUMEISTER 1958). In industrienahen Gebieten nehmen die Pflanzen jedoch zusätzlich mit ihren Assimilationsorganen Schwefeldioxyd in größerer Menge aus der Luft auf. Sofern die SO_2 -Konzentration nicht über der spezifischen Schädlichkeitsgrenze für die betreffende Pflanze liegt, kann dieses Schwefeldioxyd von der Pflanze assimiliert werden (THOMAS et al. 1944).

RIPPEL (1928) ermittelte bei einer Reihe von Böden den Anteil des Sulfatschwefels am Gesamtschwefelgehalt. Er fand in Waldböden Sulfatschwefelanteile von 9,2 bis 10,8 % des Gesamtschwefels; in einem Ackerboden 11,2 %; in Komposterde 20,6 %. In allen rauchfreien oder raucharmeren Gebieten sind die Sulfate des Bodens die Hauptquelle zur Deckung des Schwefelbedarfs der Pflanzen. Der Sulfatgehalt der Böden ist jedoch sehr unterschiedlich. Hinzu kommt noch, daß nicht der gesamte Sulfatschwefel des Bodens in einer für die Pflanze aufnehmbaren Form vorliegt.

Von großer Bedeutung sind die Schwefelmengen, die mit den Niederschlägen dem Boden zugeführt werden. Der "Schwefelgehalt" der Luft ist besonders groß in der näheren und weiteren Umgebung von Städten und Fabriken. Nach ERDMANN (1922) werden mit den Niederschlägen der Boden jährlich 16,5 kg S/ha zugeführt, nach Untersuchungen von GRALVUS und GARDENER (1929) 7,2 - 14,1 kg S/ha; nach PFAFF (1937) sind es für das Gebiet des Limburgerhofes etwa 27,7 kg S/ha und nach SCHARRER und FAST (1951) in der Nähe der Stadt Gießen u.d. Lahn sogar die ungewöhnliche Menge von 114 kg S/ha. Diese Zusammenhänge lassen darauf schließen, daß die Versorgung der Pflanzen mit dem Element Schwefel sehr unterschiedlich ist und daß daher ein ziemlicher Streubereich des Schwefelgehaltes in der Pflanzensubstanz erwartet werden muß.

Seit der Entdeckung des Fluors in den Pflanzen wurden mit fortschreitend verbesserten Analysemethoden die Fluorgehalte der verschiedenen Pflanzenarten bestimmt. Im Gegensatz zum Schwefel reichen unsere bisherigen Kenntnisse noch nicht aus, um die physiologische Bedeutung des Fluors für die Pflanze richtig zu erkennen. Bei BREDEMANN (1951 und 1956) finden sich verschiedene Hinweise auf die physiologische Bedeutung des Fluors; SCHMIDT (1952) und SCHARRER (1955) geben zusammenfassende Darstellungen der bisherigen Kenntnisse über die Bedeutung des Fluors für den Boden und die Pflanze. CERICAE und KURMIES (1955) konnten in Gefäßversuchen zeigen, daß bei steigender Fluorgabe die Tendenz zu einer Erhöhung des Fluorgehaltes in den Pflanzen besteht. BAUMEISTER und BURCHARDT (1957) gaben Spinat- und Tomatenpflanzen in Wasserkulturbedingungen verschiedene Natriumfluoridmengen und kommen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zu dem Schluß, daß man dem Fluor zwar noch keine allgemeine Bedeutung als Spurenelement für die Pflanzen zusprechen kann, daß das Fluor aber mindestens auf bestimmte Pflanzen einen fördernden Einfluß nimmt. Die neueste Literaturübersicht von Arbeiten über die Zusammenhänge zwischen Pflanze und Fluor stammt von GARBER (1962).

Fluor wird von den höheren Pflanzen im allgemeinen aus dem Boden aufgenommen. Nur in industriellen Gebieten kann zusätzlich Fluor aus fluorhaltigen Immissionen über die oberirdischen Organe in die Pflanze eindringen. Soweit es sich dabei um Fluor-Konzentrationen unterhalb der Schädlichkeitsgrenze handelt, wird das Fluor in Blättern, Nadeln und Rinde usw. abgelagert, ohne daß diese äußerlich erkennbare Schädigungen aufweisen. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen sollte vor allem geklärt werden, welche Beziehungen zwischen dem Fluorgehalt des Bodens und dem der Pflanzen bestehen, d.h. welche Fluormengen die Pflanzen in rauchfreien Gebieten aus dem Boden aufnehmen.

Die Ermittlung der Fluorgehalte in der Pflanzensubstanz hat nicht nur theoretische sondern auch praktische Bedeutung. Aus

der Höhe des Fluorgehaltes der Pflanzenteile kann man Schlüsse ziehen, ob die Fluorverbindungen vorwiegend aus dem Boden oder aus Boden und Luft aufgenommen werden. Die Kenntnis des "normalen" Fluorgehaltes und seiner Schwankungsbreite ist somit die Grundlage für die Diagnose von Fluor-Rauchschäden mit Hilfe der Blattanalyse. Aus dem Fluorgehalt der pflanzlichen Nahrungsmittel bzw. Futtermittel läßt sich ferner die Menge des vom Menschen bzw. von Tieren aufgenommenen Fluors berechnen.

Aus den Untersuchungen von WEHRMANN (1959 a und b) und STREBEL (1960) geht hervor, wie groß die Unterschiede in den Mineralstoffgehalten der Fichten- und Kiefernadeln verschiedener Standorte sind. WEHRMANN fand, daß selbst die Mineralstoffgehalte der Nadeln eines eng begrenzten Standortes große Schwankungen aufweisen. Als Ursachen dafür nimmt WEHRMANN die chemischen und physiologischen Unterschiede im Boden, die individuellen Unterschiede in der Ausbildung des Wurzelsystems der einzelnen Bäume sowie nicht zuletzt die unterschiedliche soziale Stellung der Bäume im Bestand an. WEHRMANN und STREBEL haben in den Monaten Oktober und November 1958 in 10 Kiefern- sowie in 10 Fichtenbeständen in verschiedenen Teilen Bayerns jeweils 10 Bäume gefällt und die obersten Seitentriebe als Proben entnommen und den Gehalt der Nadeln an Ca, K, Mg, P und N bestimmt. Die ausgewählten Kiefern- und Fichtenbestände lagen weitgehend außerhalb der Beeinflussung durch größere Rauchquellen; es war daher für die vorliegenden Untersuchungen besonders günstig, daß an dem gleichen Untersuchungsmaterial nachträglich der Sulfat-schwefel- und der Fluorgehalt ermittelt werden konnte ⁺⁾ . So konnten Zahlenunterlagen über die natürlichen Streubreiche des Sulfat-Schwefels bzw. des Fluorgehaltes in Fichten- und Kiefernadeln auf verschiedenen bayerischen Standorten sowie über die Streubreite in den Nadeln verschiedener Bäume innerhalb eines Bestandes ermittelt werden.

⁺⁾ Auch an dieser Stelle sei den Herren Priv.Doiz.Dr. Wehrmann, Dr. Strebel und Dr. Madl für die Überlassung des wertvollen Materials herzlich gedankt.

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Fichtenstandorte, das Alter der Probedäume sowie über die Art des Bodens; in Tabelle 5 sind die entsprechenden Angaben für die zehn Kiefernbestände zusammengefaßt.

Tab. 4: Standorte der Fichtenbestände

Standort:	Alter der Bäume:	Boden:
Betzgau	70	Pseudogley aus Würmgrundmoräne
Dießen	65	Pseudogley/Stagnogley einer Würmgrundmoräne
Landsberg I	52	zweischichtige Braunerde
Landsberg II	82	Braunerde aus Lößlehm über Ribmoräne
Mähring	75	Podsolige Braunerde-Pseudogley
Öttingen	65	Podsolbraunerde aus Angulatensandsteinverwitterung
Staltach	30	Braunerde-Pararendzina auf Niederterassenschotter
Starnberg	53	Podsolbraunerde aus Lößlehm über Rißschotter
Traunstein	54	Zweischichtige Braunerde aus überdeckter Ribendmoräne
Wasserburg	51	Zweischichtige Braunerde aus überdecktem Rückzugschotter innerhalb der Würmendmoräne

Tab. 5: Standorte der Kiefernbestände

<u>Standort:</u>	<u>Alter der Bäume:</u>	<u>Boden:</u>
Amberg I	38	mäßiger Eisenhumuspodsol, Granit mit viel Orthoklas, Rohhumus
Amberg II	51	starker Podsol, tertiär verlagelter Kreidesand, Rohhumus
Bamberg-Ost	25	Pseudogley, Letten, mullartiger Moder
Behringersdorf	32	Pseudogley-Pelosol, Rätssandstein über Feuerletten, Moder
Bodenwöhr	44	Pleistozäner Sand, moderartiger Mull
Geisenfeld	33	Pseudogley-Podsol, tert. Flinssande, Rohhumus
Heilsbronn	39	Podsol-Braunerde, Blasen-sandstein über Letten, Rohhumus
Pegnitz	42	Podsol, Kreidesand mit Krebs-scherenkalk im Unterboden, Rohhumus
Schnabelwaid	67	Podsol, Eisensandstein, Rohhumus
Selb	33	Podsol- Braunerde, Granit-verwitterung, Rohhumus

3. 31 Ergebnisse der Sulfatschwefel-Bestimmungen

3. 311 Streubereich des Sulfatschwefelgehaltes in Koniferen-nadeln von verschiedenen bayerischen Standorten

Auf 10 verschiedenen bayerischen Fichtenstandorten wurden von je 10 Bäumen an den obersten Seitentrieben die einjährigen Nadeln (Jahrgang 1958) entnommen. Das Probenmaterial wurde nach der in Abschnitt 3.21 beschriebenen Art getrocknet und zerkleinert. Dann wurden gleiche Mengen Nadelpulver jeweils von den 10 Einzelbäumen eines Standortes zu einer Standortsmischprobe vermengt. In diesen von jeweils

10 Bäume eines Standortes stammenden Nadelgemischen wurde der Sulfatschwefelgehalt nach der in Abschnitt 3.22 angegebenen Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 dargestellt.

Tab. 6: Streubereich des Sulfatschwefelgehaltes in einjährigen Fichtennadeln von mehreren Standorten Bayerns

Standort:	mg SO ₄ -S/g Tr.S.
Betzgau	0,26
Dießen	0,58
Landsberg I	0,25
Landsberg II	0,16
Mähring	0,54
Öttingen	0,36
Staltach	0,41
Starnberg	0,58
Traunstein	0,46
Wasserburg	0,39
Streubreite:	0,16 - 0,58
Mittelwert:	0,40

In der eben beschriebenen Weise wurden auch auf 10 verschiedenen bayerischen Kiefernstandorten jeweils 10 Probebaume gefällt und auch hier die einjährigen Nadeln der obersten Seitentriebe für die Untersuchung entnommen. In gleicher Weise wie für die Fichtennadeln beschrieben wurden auch die Kiefernadeln aufbereitet und zu einer Mischprobe vereinigt. Die Ergebnisse der Sulfatschwefel-Bestimmungen in den Kiefernadeln sind in Tab. 7 wiedergegeben.

Tab. 7: Streubereich des Sulfatschwefelgehaltes in einjährigen Kiefernadeln von mehreren Standorten Bayerns

Standort	mg SO ₄ -S/g Tr.S.
Amberg I	0,73
Amberg II	0,65
Bamberg-Ost	0,66
Behringersdorf	0,74
Bodenwöhr	0,51

Geisenfeld	0,43
Heilsbronn	0,61
Pegnitz	0,73
Schnabelwaid	0,61
Selb	0,78

Streubreite: 0,43 - 0,78

Mittelwert: 0,65

3.312 Streubereich des Sulfatschwefelgehaltes in Koniferen- nadeln von 10 verschiedenen Bäumen eines Bestandes

Bei den Fichtennadelproben des Standorts Öttingen wurde außer der Sulfatschwefel-Bestimmung in der Standortsmischprobe auch der Sulfatschwefel in den Nadeln der 10 Einzelbäume getrennt bestimmt. Diese in Tab. 8 dargestellten Analysenergebnisse geben Aufschluß über die Streubreite des Sulfatschwefelgehaltes in den Fichtennadeln verschiedener Bäume eines Bestandes.

Tab. 8: Streubereich des Sulfatschwefelgehaltes in den
einjährigen Nadeln von 10 Fichten eines Bestandes
(Standort Öttingen)

Baum -Nr	mg SO ₄ -S/g Tr.S.
1	0,45
2	0,39
3	0,22
4	0,27
5	0,34
6	0,28
7	0,44
8	0,28
9	0,24
10	0,30

Streubreite: 0,22 - 0,45

Mittelwert: 0,32

In ähnlicher Weise wurde an den Nadelproben der 10 Kiefern des Standorts Bodenwöhr die Streubreite des Sulfatschwefelgehaltes innerhalb von 10 Einzelbäumen eines Kiefernbestandes ermittelt; die Analysenergebnisse sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tab. 9: Streubereich des Sulfatschwefelgehaltes in den einjährigen Nadeln von 10 Kiefern eines Bestandes (Standort Bodenwöhr)

Baum-Nr.	mg SO ₄ -S/g Tr.S.
1	0,46
2	0,38
3	0,41
4	0,54
5	0,32
6	0,45
7	0,28
8	0,27
9	0,52
10	0,46
Streubreite:	0,27 - 0,54
Mittelwert:	0,41

3.32 Ergebnisse der Fluorbestimmungen

3.321 Streubereich des Fluorgehaltes in Koniferennadeln von verschiedenen bayerischen Standorten

An dem gleichen Fichten- und Kiefernnadelmaterial, das für die Untersuchung der Streubreite des Sulfatschwefelgehaltes in Koniferennadeln von verschiedenen Standorten Bayerns verwendet wurde, wurde auch der Fluorgehalt bestimmt. Die Vorbereitung des Nadelmaterials ist in Abschnitt 3.21 beschrieben, die verwendete Fluoranalysenmethodik in Abschnitt 3.23. Auch hier wurden wiederum Standortsmischproben hergestellt, wie in Abschnitt 3.41 genauer ausgeführt wurde. Die Ergebnisse der Fluoranalysen von Fichtennadeln sind in Tabelle 10 wiedergegeben, der Streubereich des Fluorgehaltes von Kiefernnadeln auf 10 verschiedenen bayerischen Standorten ist in Tabelle 11 dargestellt.

Tab. 10: Streubereich des Fluorgehaltes in einjährigen
Fichtennadeln von 10 verschiedenen Standorten

<u>Standort:</u>	<u>mg % F (bez.auf.Tr.S.)</u>
Betzgau	0,7
Dießen	0,3
Landsberg I	0,3
Landsberg II	0,3
Starnberg	0,7
Traunstein	0,4
Wasserburg	0,7
Öttingen	0,3
Mähring	0,6
Staltach	0,2
Streubreite:	0,2 - 0,7
Mittelwert:	0,45

Tab. 11: Streubereich des Fluorgehaltes in einjährigen
Kiefernnadeln von 10 verschiedenen Standorten

<u>Standort:</u>	<u>mg % F (bez.auf.Tr.S.)</u>
Bodenwöhr	0,8
Geisenfeld	0,3
Behringersdorf	0,3
Heilsbronn	0,7
Schnabelwaid	0,9
Amberg I	0,8
Amberg II	0,5
Bamberg-Ost	0,4
Pegnitz	0,3
Selb	0,3
Streubreite:	0,3 - 0,9
Mittelwert:	0,53

3.322 Streubereich des Fluorgehaltes in Koniferennadeln
von 10 verschiedenen Bäumen eines Bestandes

An den Fichtennadelproben des Standorts Öttingen wurde ebenso wie beim Sulfatschwefelgehalt auch der Fluorgehalt in den Nadeln der 10 Prohebäume einzeln bestimmt, um die Streubreite des Fluorgehaltes innerhalb eines Bestandes zu ermitteln. Diese Analysenergebnisse wurden in Tabelle 12 dargestellt.

Tab. 12: Streubereich des Fluorgehaltes in den einjährigen
Nadeln von 10 Fichten eines Bestandes
(Standort Öttingen)

<u>Baum-Nr.</u>	<u>mg % F (bez.auf.Tr.S.)</u>
1	0,3
2	0,3
3	0,3
4	0,5
5	0,4
6	0,2
7	0,4
8	0,4
9	0,5
10	0,4
Streubreite:	0,2 - 0,5
Mittelwert:	0,37

In ähnlicher Weise wurden an den Nadelproben der 10 Kiefern des Standortes Heilsbrunn die Streubreite des Fluorgehaltes innerhalb von 10 Einzelbäumen eines Bestandes ermittelt; diese Analysenergebnisse sind in Tab. 13 wiedergegeben.

Tab. 13: Streubereich des Fluorgehaltes in den einjährigen Nadeln von 10 Kiefern eines Bestandes
(Standort Heilsbronn)

Baum-Nr.	mg % F (bez.auf.Tr.S.)
1	0,9
2	1,0
3	1,3
4	0,9
5	0,6
6	0,5
7	0,4
8	0,5
9	0,7
10	0,7
Streubreite:	0,4 - 1,3
Mittelwert:	0,75

3.33 Diskussion der Ergebnisse

Fichten:

Die auf 10 verschiedenen bayerischen Standorten untersuchten Fichtenbestände zeigen sehr starke Schwankungen im Sulfatschwefelgehalt der einjährigen Nadeln. Der niederste Sulfatschwefelgehalt der einjährigen Nadeln beträgt 0,16, der höchste 0,58 mg/g Trockensubstanz (Tr.S.). Gleichaltrige Fichtennadeln von relativ gesunden Fichten aus Rauchschadensgebieten haben einen Sulfatschwefelgehalt von mindestens 1,92 mg/g Tr.S. Vergleichbares Nadelmaterial von stark geschädigten Fichten besitzt durchschnittlich 3,28 mg/g Tr.S.

Der Fluorgehalt der einjährigen Fichtennadeln schwankt auf 10 verschiedenen bayerischen Standorten zwischen 0,2 mg % und 0,7 mg %; in Rauchschadensgebieten liegen die Werte nach unveröffentlichten Untersuchungen von E. ROHMEDER zwischen 20 mg % und 60 mg %.

Die Untersuchung von 10 Fichten, die innerhalb eines geschlossenen Bestandes stehen, erbrachte folgendes Ergebnis: Der Sulfatschwefelgehalt dieser 10 Einzelbäume eines Bestandes unterscheidet sich maximal um ca. 100 %; die Schwankungsbreite erstreckt sich von 0,22 bis 0,45 mg Sulfatschwefel/g Tr.S.; der Fluorgehalt der 10 Einzelbäume schwankt zwischen 0,2 und 0,5 mg % F.

Kiefern:

Der Sulfatschwefelgehalt der untersuchten 10 Kiefernbestände Bayerns ist nicht solchen großen Schwankungen unterworfen. Die Schwankungen liegen in der Größe von weniger als 100 %. Der niedrigste Wert beträgt 0,43 mg, der höchste 0,78 mg/g Tr.S. Bei dem höchsten Wert aus dem Forstbezirk Selb ist eine gewisse Anreicherung an Schwefel aus der Luft nicht unmöglich, da Selb eine ausgesprochene Industriestadt (Porzellan) ist. Vergleichbares Nadelmaterial von Kiefern, die sich unter Abgaseinfluß im Industriegebiet relativ gesund erhalten haben, besitzt einen Mindestgehalt von 1,57 mg/g Tr.S. Geschädigtes gleichaltriges Material hat einen Sulfatschwefelgehalt von durchschnittlich 3,49 mg/g Tr.S.

Der Fluorgehalt der Kiefernadeln auf 10 verschiedenen bayerischen Standorten liegt zwischen 0,3 und 0,9 mg %. Betrachtet man die individuelle Schwankung innerhalb eines Kiefernbestandes im Sulfatschwefel- und Fluorgehalt der Nadeln, so kann man für den Sulfatschwefel eine Differenz von ca. 100 % feststellen (Schwankungsbreite von 0,27 bis 0,54 mg/g Tr.S.). Im Fluorgehalt unterscheiden sich die 10 Einzelbäume dieses Bestandes recht beachtlich: der niedrigste Wert ist 0,4, der höchste 1,3 mg % F.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sowohl bei Fichten als auch bei Kiefern der normale Sulfatschwefel- und Fluorgehalt der einjährigen Nadeln weit unter den an rauchbeeinflussten Individuen analysierten Werten liegt. Auch bei verschiedenen Untergrundverhältnissen steigt der Sulfatschwefel- und Fluor-

gehalt in den Blattorganen von Fichten und Kiefern nicht so hoch, daß eine Rauchbeeinflussung vorgetauscht werden kann. Die wiederholt vertretene Ansicht, die Analyse der Blattorgane, besonders die der Koniferennadeln, sei kein brauchbares Mittel zur Diagnose und zum Nachweis von SO_2 - und Fluorrauchschäden, wird durch die vorliegenden Ergebnisse widerlegt. Die Sulfatschwefel- und Fluorwerte liegen in rauchfreien Gebieten erheblich niedriger als in rauchbeeinflussten. Demnach stellt die Nadelanalyse als Ergänzung zu anderen diagnostischen Verfahren, immer noch ein brauchbares Beweismittel dar, insbesondere wenn die Analysenwerte der vergleichbar entnommenen Nadeln von der Rauchquelle bis in die Randzone des Rauchgebietes ständig abnehmen.

3.4 Untersuchungen über den SO_2 -Schwefelgehalt in den Nadeln von relativ rauchharten und rauchgeschädigten Fichten und Kiefern aus Rauchschaadensgebieten des Ruhrgebietes.

Überall, wo pflanzliche Individuen einer Art den Industrieabgasen ausgesetzt sind, kann man einzelne finden, die aus bisher ungeklärten Gründen eine größere Widerstandskraft gegen das auf sie einwirkende Gift zeigen als die anderen. In vielen Industriegebieten ist das Schwefeldioxyd der Kohlenfeuerungen derjenige Bestandteil der Abgase, der am häufigsten vorkommt und auf den Wald am verderblichsten wirkt, obgleich Schwefeldioxyd nicht das stärkste Pflanzengift ist. In industrienahen Fichten- und Kiefernbeständen, die unter der Einwirkung von SO_2 und anderen S-haltigen Abgasen stehen, kann man - nach dem Gesundheitszustand der Nadeln, der Zahl der Nadeljahrgänge und dem Erscheinungsbild der Krone - individuell rauchharte Kiefern und Fichten finden, die sich in äußeren Merkmalen von den übrigen mehr oder minder stark erkrankten Fichten und Kiefern des Bestandes unterscheiden. Die rauchgeschädigten Kiefern haben im Durchschnitt nur einen Nadeljahrgang, die erkrankten Fichten meist nur einen bis zwei Nadeljahrgänge, während bei relativ rauchharten Kiefern im Durchschnitt zwei bis drei Nadeljahrgänge, bei solchen Fichten bis zu fünf Nadeljahrgänge zu finden sind. Solche phänotypisch rauchharte Fichten und Kiefern wurden im Vergleich mit stark geschädigten Individuen auf den Sulfat-Schwefelgehalt ihrer Nadeln untersucht.

Nach Untersuchungen von M.D.THOMAS, R.H.HENDRICKS und G.R.HILL (1950 a und b) wird der Überschuß an angebotenem Schwefel (in Form von SO_2) von der Pflanze zwar aufgenommen, aber es werden nicht mehr organische Schwefelverbindungen als unter normalen Verhältnissen gebildet. Der Überschuß an Schwefel wird als Sulfat festgelegt und kann das Fünf- bis Zehnfache des organisch gebundenen Schwefels betragen, vorausgesetzt, daß nicht durch zu hohe SO_2 -Konzentrationen Schäden auftreten. Da sich also normale und unter SO_2 -Einfluß stehende Pflanzen im

wesentlichen in ihrem Sulfat-Schwefelgehalt unterscheiden, untersuchten wir das Nadelmaterial aus dem Ruhrgebiet auf den Sulfat-Schwefelgehalt, um zu klären, ob sich auch Unterschiede im SO_2 -Gehalt zwischen stark geschädigten und relativ gesundgebliebenen Bäumen des gleichen Bestandes finden lassen.

Das untersuchte Nadelmaterial stammt von den ausgewählten phänotypisch resistenten Fichten und Kiefern aus industrienahe Waldungen im Ruhrgebiet und von den rauchgeschädigten Vergleichsbäumen, die in nächster Nähe der resistenten stehen. Um die einzelnen Nadelproben, die in verschiedenen Jahren (Februar 1957, November 1958 und Februar 1959) gewonnen worden waren, miteinander vergleichen zu können, wurden sie jeweils außerhalb der Vegetationszeit, also zur Zeit der Winterruhe gesammelt.

Das Probenmaterial wurde nach der in Abschnitt 3.21 beschriebenen Art getrocknet und zerkleinert. Der Sulfat-Schwefelgehalt wurde nach der in Abschnitt 3.22 angegebenen Methode bestimmt. Die "Schwefelwerte" geben den in HCl löslichen Sulfat-Schwefelgehalt, bezogen auf g Trockensubstanz, an. Von jeder Probe wurden zwei Sulfat-Schwefelgehaltsbestimmungen durchgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von zwei meist sehr gut übereinstimmenden Werten.

Die ausgewählten Bäume befinden sich auf folgenden 6 Standorten im westdeutschen Industriegebiet:

- a) Nähe Bayerwerke Leverkusen
- b) Forstamt Haard in Haltern
- c) Nähe Sinsen/Marl
- d) Nähe Stolberg/Aachen
- e) Forstamt Betzdorf
- f) Forstamt Wesel

3.41 Analysenergebnisse

Die Analysenergebnisse dieser Untersuchung sind in den Tabellen 14 - 18 zusammengestellt.

Faßt man die Ergebnisse der Schwefelbestimmungen in den Nadeln aller relativ rauchresistenten und aller rauchgeschädigten Fichten - ohne Berücksichtigung des Standorts - zusammen (Tab. 14, 15 und 16), so ergibt sich folgendes Bild:

% S in Trockensubstanz				
relativ rauchresist. Bäume		rauchkranke Bäume		
	1-j.Nadeln	2-j.Nadeln	1-j.Nadeln	2-j.Nadeln
Tab. 14:	0,23		0,39	
Tab. 15:	0,27	0,35	0,34	0,44
Tab. 16:	0,27	0,39	0,37	0,48
Mittel ^x	0,26	0,37	0,37	0,46

Aus diesen Analysen ergibt sich, daß die relativ rauchresistenten Fichten in den 1-j. und 2-j. Nadeln im Mittel einen geringeren Schwefelanteil aufweisen als der Durchschnitt der rauchkranken Fichten.

Faßt man die Schwefelanalysenwerte für die 1-jährigen Kiefernadeln von relativ rauchharten und rauchkranken Bäumen zusammen (Tab. 17 und 18), so ergibt sich folgendes Bild:

% S in Trockensubstanz	
rauchresistente Bäume:	0,19
rauchkranke Bäume:	0,35

In Übereinstimmung mit den bei den untersuchten Fichten ermittelten Analyseergebnissen wurde auch bei der Baumart Kiefer gefunden, daß der Schwefelgehalt der Nadeln der relativ rauchresistenten Bäume im Durchschnitt geringer ist als der von rauchkranken.

^xArithmetisches Mittel der Abschlußwerte aus den 3 Übersichten ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Baumzahlen, also kein gewogener Mittelwert.

Tabelle 14

Schwefelanalysergebnisse von Fichtennadeln aus dem Ruhrgebiet,
die von phänotypisch rauchresistenten und von benachbarten
rauchkranken Fichten im Februar 1957 entnommen worden waren.

Baum- kennziffer	Standort	Gesundheits- zustand	mg SO ₄ in 1 g Trocken- substanz		mg S in 1 g Trocken- substanz	
			1-j.	2-j.	1-j.	2-j.
Fi 1	Forstamt Betzdorf	gesund	6,29		2,10	0,21
Fi 2	Forstamt Betzdorf	gesund	7,10	10,47	2,37	0,24
Fi 3	Forstamt Betzdorf	gesund	6,00		2,00	0,20
Fi 6	Leverkusen	gesund	5,75		1,92	0,19
Fi 7	Leverkusen	gesund	7,85		2,62	0,26
Fi 8	Leverkusen	gesund	7,33		2,45	0,25
Fi 9	Leverkusen	gesund	6,79		2,27	0,23
Fi 10	Leverkusen	gesund	7,63		2,55	0,26
Mittelwerte:						
			6,84	10,47	2,28	0,23
					3,50	0,35
Fi bei Fi 2	Forstamt Betzdorf	geschädigt	12,44		4,15	0,42
Fi bei Fi 1	Forstamt Betzdorf	stark geschädigt	11,56		3,86	0,39
Fi bei Fi 3	Forstamt Betzdorf	stark geschädigt	11,06		3,69	0,37
Mittelwerte:						
			11,68		3,90	0,39

Tabelle 15

Schwefelanalyseergebnisse von Fichtenanneln aus dem Ruhrgebiet,
die von phänotypisch rauchresistenten und von benachbarten
rauchkranken Fichten im November 1958 entnommen worden waren.

Baum- kennziffer	Standort	Gesundheits- zustand	mg SO ₄ in 1 g Trok- kensubstanz			mg S in 1 g Trok- kensubstanz		
			1-j.	2-j.	3-j.	1-j.	2-j.	3-j.
Fi bei Fi 12 Forstamt Wesel		relativ gesund	6,41	7,60	2,14	2,54	0,21	0,25
Fi 13 FA.Haard in Haltern		relativ gesund		10,72	13,63	3,58	4,55	0,36
Fi 14 FA.Haard in Haltern		relativ gesund	8,26	13,36	17,01	2,76	4,46	0,45
Fi 15 FA.Haard in Haltern		relativ gesund	8,65	14,23	2,89	4,75	0,29	0,48
Fi 16 FA.Haard in Haltern		gesund	7,81	11,86	13,51	2,61	3,96	0,39
Fi 19 FA.Haard in Haltern		gesund	8,32	11,47	2,78	3,83	0,28	0,38
Fi bei Fi 25 Nähe Stolbg./Aachen		relativ gesund	8,44	15,51	15,73	2,82	5,18	0,28
Fi bei Fi 26 Nähe Stolbg./Aachen		relativ gesund	8,59	11,89	13,24	2,87	3,77	0,29
Mittelwerte:			8,07	12,08	14,69	2,69	4,03	0,27
Fi bei Fi 12 Forstamt Wesel		stark geschädigt	12,28		4,10			0,41
Fi bei Fi 13 FA.Haard in Haltern		geschädigt	12,19	16,89	4,07	5,64	0,41	0,56
Fi bei Fi 15 FA.Haard in Haltern		stark geschädigt	7,27	14,26	16,32	2,43	4,76	0,43
Fi bei Fi 18 FA.Haard in Haltern		stark geschädigt	7,30	8,08	2,44	2,70	0,24	0,27
Fi bei Fi 25 FA.Haard in Haltern		stark geschädigt	12,13		4,05			0,41
Mittelwerte:			10,23	13,08	16,32	3,40	4,37	0,34
						5,45	0,44	0,55

Tabelle 16

Schwefelanalysergebnisse von Fichtennadeln aus dem Ruhrgebiet,
die von phänotypisch rauchresistenten und von benachbarten
erkrankten Fichten im Februar 1959 entnommen worden waren.

Baum- kennziffer	Standort	Gesundheits- zustand	mg SO ₄ in 1 g Trok-		mg S in 1 g Trok-		% S in Trocken-	
			1-j.	2-j.	1-j.	2-j.	substanz	substanz
Fi 11	Forstamt Wesel	gesund	7,87	10,61	2,62	3,54	0,26	0,35
Fi 12	Forstamt Wesel	relativ gesund	5,90	9,94	1,97	3,31	0,19	0,33
Fi 14	FA.Haard in Haltern	relativ gesund	8,02	13,38	2,68	4,46	0,27	0,45
Fi 15	FA.Haard in Haltern	relativ gesund	9,47	12,18	3,16	4,06	0,32	0,41
Fi 16	FA.Haard in Haltern	relativ gesund	7,85	12,26	2,61	4,10	0,26	0,41
Fi 18	FA.Haard in Haltern	relativ gesund	8,53	12,03	2,84	4,01	0,28	0,40
Fi 19	FA.Haard in Haltern	relativ gesund	7,50	11,19	2,50	3,73	0,25	0,37
Fi 20	FA.Haard in Haltern	relativ gesund	8,68	10,35	2,89	3,45	0,29	0,35
Fi 24	Stolberg / Aachen	relativ gesund	8,63	11,18	2,85	3,74	0,29	0,46
Fi 26	Stolberg / Aachen	relativ gesund	8,44	11,55	2,81	3,68	0,28	0,37
Mittelwerte:			8,09	11,47	2,69	3,81	0,27	0,39
Fi 21	Stolberg / Aachen	chron. geschädigt	10,65	13,51	3,56	4,51	0,36	0,45
Fi 22	Stolberg / Aachen	chron. geschädigt	10,27	13,76	3,44	4,60	0,34	0,46
Fi 23	Stolberg / Aachen	chron. geschädigt	12,10	16,86	4,04	5,62	0,40	0,56
Fi 25	Stolberg / Aachen	chron. geschädigt	10,44	13,62	3,63	4,55	0,36	0,45
Mittelwerte:			10,87	14,44	3,67	4,32	0,37	0,48

Tabelle 17

Schwefelanalysen von Kiefernnadeln aus dem Ruhrgebiet, die von 5 schwer rauchkranken Bäumen und 1 relativ gesunden Kiefer im November 1933 entnommen worden waren.

Baum- kennziffer	Standort	Gesundheits- zustand	mg SO ₄ in 1 g Trock- kensubstanz		mg S in 1 g Trock- kensubstanz		% S in Trocken- substanz	
			1-j.	2-j.	1-j.	2-j.	1-j.	2-j.
Kie bei Kie 11-20	Sinsen/Marl	rückgängig	9,55		3,19		0,32	
Kie bei Kie 11-20	Sinsen/Marl	stark rückgängig	11,03		3,70		0,37	
Kie bei Kie 11-20	Sinsen/Marl	rückgängig	9,40	11,05	3,14	3,69	0,31	0,37
Kie bei Kie 11-20	Sinsen/Marl	rückgängig	9,49		3,17		0,32	
Kie bei 22 u. 23	Stolberg/Aachen	stark geschädigt	12,79		4,27		0,43	
Mittelwert der stark kranken Kiefern								
			10,46	11,05	3,49	3,69	0,35	0,37
Kie bei 22 u. 23	Stolberg/Aachen	gesund	7,33	9,19	2,45	3,07	0,24	0,30

Tabelle 18

Schwefelanalysergebnisse von Kiefernadeln aus dem Ruhrgebiet, die von relativ gesunden Bäumen inmitten eines Rauchschaadensgebietes im Februar 1959 entnommen worden waren.

Baum- kennziffer	Standort	Gesundheits- zustand	mg SO ₄ in 1 g Trock- kensubstanz		mg S in 1 g Trocken- substanz		% S in Trocken- substanz	
			1-j.	2-j.	1-j.	2-j.	1-j.	2-j.
Kie 1	Leverkusen	gesund	5,27	7,34	1,76	2,45	0,18	0,25
Kie 2	Leverkusen	gesund	5,85	8,12	1,95	2,71	0,19	0,27
Kie 3	Leverkusen	gesund	5,30	7,19	1,77	2,40	0,18	0,24
Kie 4	Leverkusen	gesund	3,73	4,97	1,23	1,63	0,12	0,16
Kie 11	Sinsen/Marl	gesund	4,73	7,09	1,57	2,36	0,16	0,24
Kie 12	Sinsen/Marl	gesund	6,21		2,07		0,20	
Kie 13	Sinsen/Marl	gesund	6,81		2,28		0,23	
Kie 14	Sinsen/Marl	gesund	5,70		1,91		0,19	
Kie 15	Sinsen/Marl	relativ gesund	7,58		2,53		0,25	
Kie 16	Sinsen/Marl	gesund	6,86		2,28		0,23	
Kie 17	Sinsen/Marl	relativ gesund	7,43	9,14	2,43	3,1	0,25	0,1
Kie 18	Sinsen/Marl	gesund	5,83		1,95		0,19	
Kie 19	Sinsen/Marl	gesund	5,21		1,74		0,17	
Kie 20	Sinsen/Marl	gesund	6,77		2,26		0,23	
Kie 22	Stolberg/Aachen	gesund	6,00	8,57	2,00	2,87	0,20	0,29
Kie 23	Stolberg/Aachen	wenig geschädigt rel. rauchhart	9,50	10,50	3,13	4,0	0,32	0,35
Mittelwerte der gesunden Kiefern			5,95	7,49	1,98	2,49	0,19	0,25

3.42 Diskussion der Ergebnisse

Fichten:

Bei den Analysenergebnissen der Fichten sollen nur die Sulfatgehaltswerte (ausgedrückt in % S) der einjährigen Nadeln verglichen werden, da 1-jähriges Nadelmaterial in jedem Fall zur Verfügung stand, während rauchkranke Fichten oft keine zweijährigen Nadeln besaßen.

- a) Am Standort Betzdorf enthalten die Nadeln von geschädigten Fichten fast doppelt soviel Sulfat-Schwefel wie die rauchharten (rauchhart: 0,20 - 0,24 % S; geschädigt: 0,37 - 0,42 % S).
- b) Am Standort Leverkusen ist der Sulfatgehalt der Nadeln von relativ rauchharten Bäumen etwa gleich hoch wie der der rauchharten des Standorts Betzdorf (zwischen 0,19 - 0,26 % S).
- c) Nadeln rauchharter und geschädigter Fichten des Standorts Wesel unterscheiden sich in ihrem Sulfatgehalt ähnlich wie beim Standort Betzdorf um etwa 90 - 100 %. Die Absolutwerte liegen in der gleichen Größenordnung, wie bei a) und b) (rauchhart: 0,19 - 0,26 % S; geschädigt: 0,41 % S).
- d) Im Gebiet des Forstamts Haard in Haltern schwanken die Sulfatwerte für relativ rauchresistente Bäume zwischen 0,25 und 0,32 % S, die der geschädigten jedoch zwischen 0,24 und 0,41 % S. Diese Werte der geschädigten Bäume bedürfen hier einer näheren Erläuterung. In zwei Fällen (Bäume Fi bei Fi 15 u. 16 und Fi bei Fi 18 u. 19) weicht der Sulfatgehalt der Nadeln von dem der übrigen geschädigten Fichten sehr stark ab. Während normalerweise bei geschädigten Fichten in den Nadeln etwa 0,40 % S ermittelt wird, konnten hier nur 0,24 % S nachgewiesen werden. Der Grund hierfür liegt mit größter Wahrscheinlichkeit in einer akuten Schädigung (Ätزشaden). Bei Ätزشäden genügt eine einmalig hohe Konzentration von SO_2 in den Abgasen, um einen Totalschaden des Gewebes herbeizuführen, ohne daß der Sulfatgehalt des Gewebes wesentlich erhöht

wird. Aus diesen Gründen versagt auch die Nadelanalyse bei akut geschädigten Bäumen als diagnostisches Hilfsmittel.

- e) Die ausgewählten Fichten des Standorts Stolberg/Aachen sind die besten Einzelglieder eines Bestandes, der zum größten Teil abgestorben und in seinen verlichteten Resten sehr stark vom Rauch beeinträchtigt ist. Die Industrieabgase treffen hier voll auf die Baumkronen. Vier ausgewählte Fichten weisen leichte chronische Schäden auf. Die Sulfatwerte liegen bei diesen Bäumen zwischen 0,36 - 0,40 % S. Vier andere Fichten können als rauchhart angesprochen werden. Sie zeigen gesunden Wuchs und eine dichte, gesunde Benadelung. Hier ergibt die Sulfatanalyse der Nadeln das gleiche wie bei rauchharten Bäumen anderer Bestände (0,28 - 0,29 % S).

Kiefern:

In den einjährigen Nadeln relativ rauchharter Kiefern im Bereich Leverkusen liegen die Werte zwischen 0,12 und 0,19 % S. Der Sulfatgehalt einjähriger Kiefernadeln rauchharter Bäume des Standorts Stolberg schwankt zwischen 0,20 und 0,32 % S. Die Nadeln geschädigter Bäume enthalten in diesem Raum ca. 90 - 95 % mehr Sulfatschwefel (0,43 % S) als die der rauchharten. Am Standort Sinsen sind die Unterschiede im Sulfatgehalt der einjährigen Nadeln zwischen den rauchharten und geschädigten Bäumen nicht so groß wie an den obigen Standorten, (rauchharte Bäume 0,16 - 0,25 % S, rauchgeschädigte 0,31 - 0,37 % S).

In Abb. 10 sind die Schwefelanalysen-Ergebnisse von Fichte und Kiefer bildlich dargestellt. Zu diesem Zweck wurden die Bäume nach dem Schwefelgehalt ihrer einjährigen Nadeln in drei Gruppen eingereiht:

Gruppe	Fichte	Kiefer
1	0,15-0,25 % S	0,12-0,21 % S
2	0,26-0,33 % S	0,22-0,29 % S
3	0,34-0,42 % S	0,30-0,45 % S

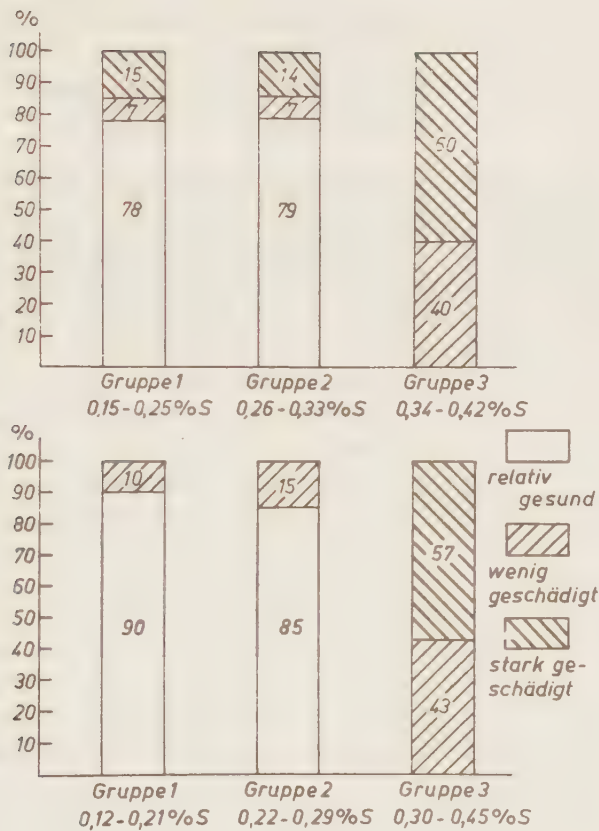


Abb. 10

Prozentualer Anteil der relativ gesunden, wenig geschädigten und stark geschädigten Bäume an 3 Gruppen verschieden hohen Schwefelgehaltes (Sulfatschwefel) der einjährigen Nadeln.

Oberes Diagramm: Fichten; unteres Diagramm: Kiefern.

Abb. 10 zeigt, daß bei Fichte und Kiefer die relativ gesunden, rauchresistenten Bäume ausschließlich in die Gruppen 1 und 2 mit geringen Schwefelwerten fallen, während nur ge-

ringe Prozentanteile schwach oder stark geschädigter Bäume in diesen beiden Gruppen zu finden sind. Vermutlich handelt es sich dabei um Bäume mit akuter Verätzung. Umgekehrt fallen in die Gruppe 3 mit den höchsten Schwefelwerten nur mehr oder minder stark rauchkranke Fichten und Kiefern, dagegen keine resistenten.

Nach Abschluß der experimentellen Arbeiten erschien eine Veröffentlichung von R. THEMLITZ (1960). THEMLITZ untersuchte bei der Baumart Kiefer die individuelle Schwankung des Gesamtschwefelgehaltes gesunder und rauchgeschädigter Individuen. Unsere Untersuchungsergebnisse decken sich im wesentlichen mit denen von THEMLITZ.

4. Untersuchungen über die Wirkung von fluorhaltigen Substanzen, speziell Natriumfluorid, auf das Wachstum und die Gesundheit von jungen Fichtenpflanzen

4.1 Bisherige Arbeiten über den Einfluß von Fluorid auf das Wachstum von Pflanzen

Mit der stark zunehmenden Industrialisierung steigt auch die Anzahl der Betriebe, die einerseits fluorhaltige Rohmaterialien und Grundstoffe großtechnisch erzeugen, andererseits fluorhaltige Produkte in verschiedenen technischen Prozessen verarbeiten. In den Abgasen dieser verschiedenen industriellen Betriebe, besonders in denjenigen der Düngermittelfabriken, Glasfabriken, Tonwarenfabriken, Aluminiumhütten und Ziegeleien, befinden sich teilweise stark phytotoxisch wirkende Fluorverbindungen, u.a. Fluorwasserstoff und Siliziumtetrafluorid. Inwieweit es sich bei diesen luftverunreinigenden, pflanzenschädlichen Verbindungen um Fluorwasserstoff und Siliziumtetrafluorid handelt, muß durch Luftanalyse geklärt werden. Die alleinige Kenntnis des Verarbeitungsprozesses der einzelnen Fabriken läßt in vielen Fällen keine einwandfreie Beurteilung der genauen chemischen Beschaffenheit der Abgase zu. Während in verschiedenen Betrieben Flußsäure als solche bereits Verwendung findet und dabei auch in die Abgase gelangt, treten bei anderen Fabrikationsprozessen (Aluminiumhütten) gasförmige fluorhaltige Verbindungen als Nebenprodukt auf. Bei ersteren liegt mit großer Wahrscheinlichkeit Fluor gebunden als Fluorwasserstoff und Siliziumtetrafluorid vor, während bei letzteren auch komplizierte organische Fluorverbindungen entstehen können. Diese Fluorverbindungen gelangen zusammen mit den übrigen Abgasbestandteilen teils gasförmig, teils an Flugstaub absorbiert in die nähere (Flugstaub) und weitere Umgebung (Gase) dieser Betriebe. Der schädigende Einfluß der gasförmigen Fluorverbindungen wird sich in erster Linie auf die oberirdischen Pflanzenteile auswirken. Andererseits muß aber auch in Betracht gezogen werden, daß sowohl die Gase, wie auch der Flugstaub

durch Regen und Schnee in den Boden gelangen und hier, sofern es sich um wasserlösliche Verbindungen, wie HF und SiF_4 handelt, auf die Pflanzenwurzel und über diese auf die ganze Pflanze einwirken können.

Im Gegensatz zu der großen Anzahl von Veröffentlichungen, die sich mit der Wirkung des Fluors auf Enzyme und Mikroorganismen befassen, liegen über die Wirkung des Fluors auf das Pflanzenwachstum relativ wenige Versuche vor.

Nur Kulturversuche geben uns sicheren Aufschluß über die Wirkung wasserlöslicher Substanzen auf die Pflanzenwurzel und auf das Pflanzenwachstum. Von diesen Untersuchungen entfällt ein Teil auf das Studium der Lebensnotwendigkeit des Fluors für das Pflanzenwachstum. Zur Klärung dieser Fragen verwendeten die einzelnen Autoren vorwiegend gärtnerische und landwirtschaftliche Nutzpflanzen.

SCHMIDT (1952) und SCHARRER (1955) geben, wie bereits früher erwähnt, zusammenfassende Darstellungen der bisherigen Kenntnisse über die Bedeutung des Fluors für die Pflanze. SCHARRER (1955) betrachtet das Fluor als ein Element, das nach den bisherigen Kenntnissen nicht von der Pflanze, aber von Mensch und Tier benötigt wird. Abgesehen von älteren, unsicheren Angaben haben sich u.a. GISIGER (1931) und SCHARRER u. SCHROPP (1932) mit der Wirkung des Fluors auf die Keimung und das Jugendwachstum befaßt. GISIGER (1931) ist der Ansicht, daß das Fluorion nicht schlechthin als Pflanzengift, sondern auch als Reizmittel zu bezeichnen ist. Durch Gefäßversuche stellte er fest, daß Mais und Wicken mit 0,5 bis 1,5 g NaF je 6 kg Boden eine geringe Steigerung des Ertrags erfahren; Mais erlitt durch 6 g NaF je 6 kg Boden eine schwache Ertragsdepression und Wicken wurden durch die gleichen Fluorgaben empfindlich geschädigt. SCHARRER u. SCHROPP (1932) untersuchten den Einfluß verschiedener Gaben von Fluor in Form von Kaliumfluorid, auf die Keimung und das Jugendwachstum von Hafer, Roggen, Weizen und Gerste. Bei Gaben bis zu 0,6 g KF je kg Boden war die toxische Wirkung gering. Auf Böden mit niedrigerem pH-Wert (sauere Reaktion) war die toxische Wirkung stärker als auf solchen mit neutraler und alkalischer Reaktion.

Neben der Löslichkeit der zugesetzten Fluorverbindungen spielt vor allem der pH-Wert des Bodens eine bedeutende Rolle hinsichtlich der toxischen Wirkung auf die Pflanzenwelt (HURD-KARRER 1950). In Gegenwart von reichlichen Mengen an Calcium- und Magnesiumionen kommt nur ein Teil des zugesetzten Fluorids zur Wirkung, während der überwiegende Teil als CaF_2 ausfällt; selbst große Mengen CaF_2 im Nährmilieu sind auf das Pflanzenwachstum von geringer Bedeutung (McINTIRE u. Mitarb. 1947, BAUMEISTER u. BURG-HARDT 1957). Für die Praxis sehr wesentlich erscheint die Arbeit von JUNG (1953). Darin wird gezeigt, daß das Fluor indirekt ertragsenkend wirken kann, indem es zusammen mit Kalk die Phosphorsäure des Bodens zu dem schwerlöslichen Fluorapatit bindet und so die Boden- und Düngerphosphorsäure für die Pflanze schwer aufnehmbar machen kann. Bei steigender Zufuhr von Fluorid wird die Wirkung der Phosphorsäure in steigendem Maße herabgesetzt. Nach JAHN-DEESBACH (1959) kann die Festlegung der Phosphorsäure im Boden je nach der Zufuhr von reaktionsfähigen Fluorverbindungen in den einzelnen Böden sehr unterschiedlich sein.

Über die Zusammenhänge zwischen Fluor und Pflanze wurde, wie bereits früher erwähnt, in einer neuen Literaturzusammenstellung von GARDER (1962) berichtet.

Eine Entscheidung über die Bedeutung des Fluors für die Pflanzenwelt ist bis heute noch nicht gefallen, wenn auch die Ansicht der schädlichen Wirkung des Fluors (in Form von Fluorid) in höheren Konzentrationen im allgemeinen überwiegt.

Versuche über die Wirkung von Fluorid auf das Wachstum von jungen Fichten sind uns in der uns zugänglichen Literatur nicht bekannt. Da einerseits im Schrifttum auf die Unschädlichkeit von Luftverunreinigungen bei Einwaschung in den Boden hingewiesen wird, andererseits aber durch obige Untersuchungen doch gewisse Bedenken hervorgerufen werden, erschien es uns zweckmäßig, in zwei kleinen Versuchen Anhaltspunkte über die Wirkung des Fluors bei Zugabe zum Boden zu gewinnen.

Zu diesem Zweck haben wir einen Düngungsversuch mit Quarz-

sand und einen mit einem sandigen Lehm mit annähernd neutraler Bodenreaktion (pH ca. 7,5) durchgeführt.

Die Fragestellung unserer Versuche lautete:

- a) Wie wirkt sich die Zugabe von Natriumfluorid zu Nährlösungen auf das Wachstum und die Gesundheit von jungen Fichtenpflanzen bei deren Kultur in reinem Quarzsand aus?
- b) Wie wirkt sich die Zugabe von Natriumfluorid im Gefäßversuch mit Boden, bestehend aus sandigem Lehm, auf das Wachstum und die Gesundheit von jungen Fichtenpflanzen aus, wenn den Versuchspflanzen unterschiedliche Düngergaben (NPK) verabreicht werden?

Die Fragen sind deshalb von großer praktischer Bedeutung, weil der begründete Verdacht besteht, daß in der Nähe von Fluor emittierenden Fabriken die Waldbestockung nicht nur durch gasförmige Fluorverbindungen, sondern auch durch Fluoranreicherung im Boden beeinträchtigt wird. Wenn Fluorverbindungen von der Pflanze aus der Luft über die Spaltöffnungen der Blattoorgane und aus dem Boden durch die Wurzeln aufgenommen werden, spielt die Fluor-Speicherung in der Pflanze auch für die Frage der Resistenzzüchtung eine Rolle, weil bei phänotypisch relativ resistenten Bäumen noch zu klären ist, ob die Aufnahme des Fluors aus der Luft oder aus dem Boden durch irgendwelche Umstände verringert ist. Die nachstehend geschilderten, in den Jahren 1959 und 1960 durchgeführten Fluor-Anreicherungsversuche sind daher ein erster Beitrag zur Klärung einer Vorfrage.

4.2 Düngungsversuch I

Der Düngungsversuch I befaßt sich mit dem Abschnitt a unserer Fragestellung:

Wie wirkt sich die Zugabe von Natriumfluorid zu Nährlösungen auf das Wachstum und die Gesundheit von jungen Fichtenpflanzen bei deren Kultur in reinem Quarzsand aus?

4.21 Versuchsplan

Die Pflanzen werden in gereinigtem Quarzsand kultiviert und durch Nährlösung ernährt. Die Fluorzugabe wird in fünf Stufen variiert. Der Versuch wird in fünffacher Wiederholung angesetzt.

4.22 Versuchsdurchführung

4.221 Versuchsboden

Als Versuchsboden verwendeten wir gereinigten Quarzsand. Der Quarzsand stammt von den Amberger Kaolin-Werken (Oberpfalz) und hat die Bezeichnung: Quarzsand Nr. 6; Korngröße 0,5 - 1,0 mm.

4.222 Pflanzenmaterial

Für unsere Versuche wurden 3-jährige verschulte Fichtenpflanzen benutzt, die im Forstlichen Versuchsgarten Grafrath auf einheitlichem Boden gewachsen waren. Die Fichtenpflanzen wurden in der ersten Septemberhälfte 1958 aus der Erde genommen. Die Wurzeln sind von anhaftenden Erdteilchen durch Schwenken in Wasser befreit worden. Anschließend wurden die Pflanzen in großen Töpfen in gereinigtem Quarzsand kultiviert. Nach dem Eintopfen sind die Pflanzen in regelmäßigen Zeitabständen (im Winter in größeren, im Herbst und Frühjahr in kürzeren Abständen) mit Nährlösungen gegossen worden.

4.223 Düngung und Fluorzugabe

Für die Düngung der Versuchspflanzen verwendeten wir eine Nährlösung folgender Zusammensetzung:

1 Liter Volldüngungslösung enthält:

857,16 mg NH_4NO_3
1111,98 mg KH_2PO_4
1334,89 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1780,00 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
25,00 mg Eisencitrat

Die Nährlösung wurde aus den folgenden Grundlösungen stets frisch zusammen gemischt:

NH_4NO_3	:	4 Liter mit 68,572 g
KH_2PO_4	:	2 Liter mit 44,792 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	:	4 Liter mit 106,798 g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	:	4 Liter mit 142,400 g
Eisencitrat	:	1 Liter mit 2,5 g

Spurenelemente wurden nicht verabreicht, da anzunehmen ist, daß diese in den dreijährigen Fichtenpflanzen für die Dauer des Versuches in ausreichenden Mengen vorhanden sind.

Die Fichtenpflanzen wurden vom September 1958 bis zum 25. März 1959 mit dieser Volldüngungslösung gedüngt, um ihnen die Möglichkeit zu einer langsamen Umstellung auf den humusfreien und nährstofffreien Boden zu geben. Das Gewächshaus war während der kalten Jahreszeit schwach geheizt. Mit Ausnahme von vier Pflanzen, die zum Versuch nicht Verwendung fanden, war das Erscheinungsbild der insgesamt 32 Pflanzen am 25.3.59, nachdem sie sieben Monate in Sandkultur gezogen waren, gut.

Um den Einfluß des Fluorions in Form von NaF auf die jungen Fichtenpflanzen beobachten zu können, wählten wir als Beginn der Fluorzugabe die Zeit vor dem Austreiben der Knospen. Den Volldüngungslösungen wurde vom 31.3.59 ab jeweils eine genau abgewogene Fluormenge in Form von Natriumfluorid (NaF) zugegeben, und zwar in 4 Abstufungen von 5 bis 50 mg NaF/Liter Nährlösung. Vier Vergleichspflanzen erhielten kein Natriumfluorid.

Die Abstufung der NaF-Zugabe ergibt sich aus folgender Aufstellung:

Gruppe A:	ohne Fluorid-Zusatz
Gruppe B:	5 mg NaF/Liter Nährlösung
Gruppe C:	10 mg NaF/Liter Nährlösung
Gruppe D:	25 mg NaF/Liter Nährlösung
Gruppe E:	50 mg NaF/Liter Nährlösung

Bei Gegenwart der in der Nährlösung reichlich vorhandenen Mg^{++} - und Ca^{++} -Ionen ist zu erwarten, daß nur ein Teil des

zugesetzten Fluors zur Wirkung kommt, während der überwiegende Teil des Fluors - hauptsächlich als CaF_2 - ausfällt und damit wahrscheinlich für die Pflanze weitgehend unwirksam wird (BAUMEISTER und BURGHARDT 1957; MCINTIRE und Mitarb. 1947). Andererseits können auch die höchsten zugesetzten Fluormengen nicht so viel Ca^{++} aus der Lösung entfernen, daß ein Ca-Mangel erzeugt wird. Eine andere Möglichkeit indirekter Fluorwirkung besteht allerdings in einer Verschiebung des pH-Wertes der Nährlösung, hervorgerufen durch die teilweise Bindung des Calciums.

Vom 31.3. bis 15.5.59 wurden die Pflanzen zweimal wöchentlich mit den entsprechenden Nährlösungen gegossen. Jede Pflanze erhielt zweimal 200 ml Nährlösung pro Woche. Ab 15.5.59 war es infolge ansteigender Tagestemperaturen notwendig, dreimal wöchentlich zu gießen. Die Lösungsmenge blieb für die einzelnen Tage gleich (je 200 ml). Jede Pflanze bekam also in der ersten Periode wöchentlich 400 ml, in der zweiten Periode 600 ml Nährlösung. Am 20.6.59 wurde der Versuch abgeschlossen. Aus den Kulturgefäßen wurden Sandproben zur pH-Wertbestimmung entnommen; ein Teil der Pflanzen wurde abgeerntet.

4.224 Analysemethoden

Zur Beurteilung der Natriumfluoridwirkung führten wir folgende Untersuchungen durch:

Bestimmung des pH-Wertes der Sandböden am Ende des Versuches:

Die pH-Werte der Böden wurden mit einem Metrohm-Präzisions-Kompensator E 148 C mit einer Kalomelelektrode gemessen.

Sichtbare Symptome

Frischgewicht der einjährigen Nadeln:

Zur Bestimmung des durchschnittlichen Nadelfrischgewichtes trennten wir die Nadeln von den frischen Trieben ab und bestimmten das Gewicht von dreimal 100 Nadeln.

Trockengewicht der einjährigen Nadeln:

Zur Bestimmung des durchschnittlichen Nadelrockengewichtes trockneten wir diese Nadeln bis zur Gewichts-

konstanz bei 105° C.

Bestimmung des Verhältnisses Chlorophyll a/Chlorophyll b:

Das Verhältnis Chlorophyll a/Chlorophyll b ermittelten wir nach der Methode von A. BAUER (1958). Die Pigmente werden mit Aceton-Äther extrahiert und photometrisch bestimmt.

Bestimmung des Fluorgehaltes der Nadeln, des Holzes und der Wurzeln:

Den Fluorgehalt der Nadeln, des Holzes und der Wurzeln bestimmten wir nach der im Abschnitt 2.223 und 3.23 beschriebenen Methode.

Für die photometrischen Messungen verwendeten wir ein Zeiss-Spektralphotometer P M Q II.

4.23 Versuchsergebnisse

pH-Werte der Versuchsböden:

Mittlere pH-Werte aus je drei Kulturgefäßen am Ende des Versuches.

F-Konzentr. (mg NaF/l)	0	5	10	25	50
pH	5,15	4,98	4,82	4,31	3,41

Mit steigender Zufuhr von NaF zum Nährmedium wurden die pH-Werte niedriger, die Bodenreaktion dementsprechend saurer.

Sichtbare Symptome:

Gruppe A: ohne Natriumfluorid

Sämtliche Pflanzen der Gruppe A zeigen nach 12-wöchiger Versuchsdauer ein gesundes Aussehen. Alle Pflanzen haben normal grüne Triebe mit Nadeln von normaler Länge. Alle Pflanzen haben voll ausgetrieben.

Gruppe B: 5 mg NaF/Liter Nährlösung

Alle Pflanzen setzten zum Austreiben an. Das Wachs-

tum der Jungtriebe kam jedoch vorzeitig zum Stillstand. Bei einer Pflanze entwickelten sich nur sehr kurze Triebe (ungefähr 1 cm lang), die Jungtriebe der übrigen Pflanzen waren kürzer als die der Pflanzen der Gruppe A; sie waren blaßgrün gefärbt, aber ohne visuell erkennbare Schädigungen.

Gruppe C: 10 mg NaF/Liter Nährlösung

Drei Pflanzen trieben nicht aus. Zwei Pflanzen trieben anfangs aus, das weitere Wachstum der Jungtriebe kommt aber bereits in der 5. Woche zum Erliegen. Bei einzelnen jungen Trieben zeigen sich schwache Verfärbungen nach gelbgrün.

Gruppe D: 25 mg NaF/Liter Nährlösung

Wie bei Gruppe C trieben drei Pflanzen nicht aus. Zwei Pflanzen trieben zunächst normal aus, zeigten jedoch nach 12-wöchiger Fluorideinwirkung eine totale Schädigung der Jungtriebe. Sämtliche jungen Nadeln des ersten Wirtels sind braun. Die Jungtriebe des zweiten Wirtels sind bis zur Hälfte braun. Die Braunfärbung beginnt bei den jungen Trieben an den jüngsten Nadeln (also an der Spitze des Triebes) und setzt sich dann weiter zur Austriebsstelle hin fort. Die vorjährigen Nadeln der einzelnen Pflanzen zeigen Trocknungsercheinungen.

Gruppe E: 50 mg NaF/Liter Nährlösung

Nur eine Pflanze trieb mit einem kurzen Trieb aus, der bereits in der 4. Woche abzusterben beginnt. Alle Pflanzen zeigen Dürreerscheinungen und die Nadeln der letztjährigen Triebe fallen bis zu 50 und mehr Prozent ab. Alle Pflanzen sind bei Versuchsende im Absterben begriffen.

Frischgewicht der einjährigen Fichtennadeln
(Nadeln des Jahrganges 1958)

Die Werte (Mittelwerte, berechnet aus 3 Proben von jeweils 100 Nadeln) sind in der Abb. 11 dargestellt. Wie aus der graphischen Darstellung hervorgeht, nimmt das Frischgewicht der einjährigen, also bereits vor der NaF-Zugabe fertig ausgebildeten Nadeln, mit steigender NaF-Gabe erheblich ab.

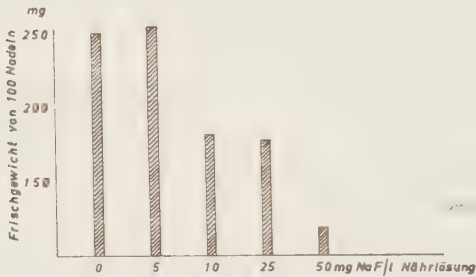


Abb. 11

Frischgewicht 1-jähriger Fichtennadeln in
Abhängigkeit von der NaF-Zugabe

Trockengewicht der einjährigen Fichtennadeln
(Nadeln des Jahrganges 1958)

Die Werte (ebenfalls Mittelwerte, berechnet aus 3 Proben von jeweils 100 Nadeln) sind in Abb. 12 dargestellt.

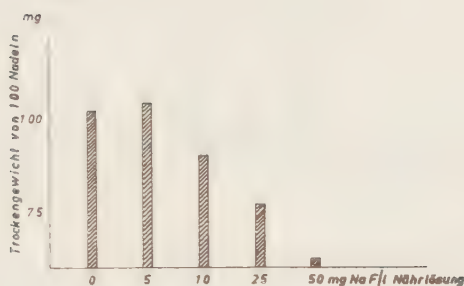


Abb. 12

Trockengewicht 1-jähriger Fichtennadeln in
Abhängigkeit von der NaF-Zugabe

In gleicher Weise wie beim Frischgewicht, jedoch in nicht so starkem Ausmaß verringert sich mit steigenden NaF-Mengen das Nadel Trockengewicht. Mit steigenden F-Konzentrationen in der Nährlösung trat eine Störung in der Wasserversorgung der Pflanzen auf. Die Ergebnisse sind deshalb besonders interessant, weil die Nadeln bereits im Jahr vor der NaF-Zugabe vollständig entwickelt waren.

Bestimmung des Verhältnisses Chlorophyll a/Chlorophyll b (Jungtriebe 1959)

Zur Bestimmung des Chlorophyllgehaltes der jungen Triebe standen nur die Gruppen A, B und C zur Verfügung. Die Werte sind Mittelwerte aus zwei Parallelbestimmungen; sie sind in Tab. 19 aufgeführt.

Tabelle 19:

Verhältnis Chlorophyll a/Chlorophyll b in Abhängigkeit von der NaF-Zugabe:

Gruppe	Verhältnis $\frac{\text{Chl. a}}{\text{Chl. b}}$
A	2,82
B	1,63
C	1,25

Das Verhältnis Chlorophyll a/Chlorophyll b verringert sich mit steigender NaF-Zufuhr, was auf einen Abbau des Chlorophylls a hinweist.

Fluorgehalt der Nadeln

(Nadeln des Jahrganges 1958)

Der Fluorgehalt der 1-jährigen Nadeln wurde nach Abschluss des Versuches bestimmt. Die Werte dieser Bestimmungen sind aus der Abb. 13 zu ersehen.

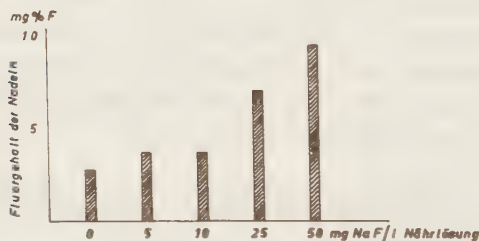


Abb. 13

Fluorgehalt der Nadeln, bezogen auf Trockengewicht, in Abhängigkeit von der NaF-Zugabe

Der Fluorgehalt der Nadeln ist durch die Zugabe von NaF in den Nährlösungen erhöht worden, besonders stark bei Gaben von 25 mg NaF/l und 50 mg NaF/l.

Fluorgehalt des Holzes

Die Fluorgehaltsbestimmung im Holz der Stämmchen ergab Werte, die in Abb. 14 dargestellt sind.

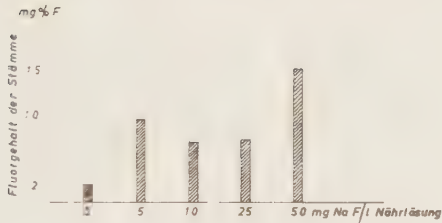


Abb. 14

Fluorgehalt des Holzes in Abhängigkeit
von der NaF-Zugabe

Auch im Holz der Stämmchen ist eine Fluoranreicherung deutlich nachweisbar.

Fluorgehalt der Wurzeln

Die Werte der Fluoranalysen von den Wurzeln sind in Abb. 15 enthalten.

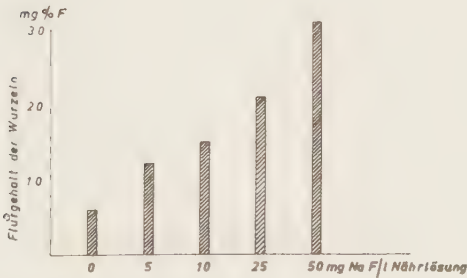


Abb. 15

Fluorgehalt der Wurzeln in Abhängigkeit
von der NaF-Zugabe

Auch in den Wurzeln ist ein umso stärkerer Fluorgehalt feststellbar, je höher die Fluorgaben waren. In den Wurzeln wird erheblich mehr Fluor gespeichert als im Holz der Stämmchen und in den Nadeln. Daraus ergibt sich folgendes Bild: Die Hauptmenge des von den Pflanzen aufgenommenen Fluors wird in den Wurzeln gebunden, die Stämme speichern etwas geringere Mengen an Fluor und der Gehalt der Nadeln ist noch geringer. Es besteht also ein Fluorkonzentrationsgefälle von den Wurzeln bis zu den Nadeln der Triebe. Sowohl in den Wurzeln als auch im Holz der Stämmchen und in den Nadeln steigt der Fluorgehalt - entsprechend den Fluormengen der Nährlösung - gegenüber den mit fluorfreier Lösung ernährten Vergleichspflanzen an.

4.3 Düngungsversuch II

Der Düngungsversuch II befaßt sich mit dem Abschnitt b unserer Fragestellung, die hier nochmals kurz wiederholt sei:

Wie wirkt sich die Zugabe von Natriumfluorid im Gefäßversuch mit Boden, bestehend aus sandigem Lehm, auf das Wachstum und die Gesundheit von jungen Fichtenpflanzen aus, wenn den Versuchspflanzen unterschiedliche Mineraldüngergaben (NPK) gegeben werden?

4.31 Versuchsplan

Im Versuch II wurden zwei Faktoren und zwar die Fluoridgabe durch 5 Stufen und die Nitrophoska-Düngung durch 4 Stufen variiert.

Die Versuchsreihen sind die 4 Stufen der NPK-Düngung, die Versuchsglieder die 5 Stufen der Fluoridzugabe. Der Versuch wird in dreifacher Wiederholung angesetzt. Die folgende Aufstellung gibt einen Überblick über die NPK- und Fluoridgaben je Topf:

Versuchsglieder:
(=Fluor-Zugabe)

Versuchsreihen:
(= NPK-Düngung)

	ohne NPK	0,1g NPK	0,3g NPK	0,5g NPK
A (Null-Gabe)	3	3	3	3
B (50 mg NaF)	3	3	3	3
C (250 mg NaF)	3	3	3	3
D (500 mg NaF)	3	3	3	3
E (1 g NaF)	3	3	3	3

15

15

15

15

Insgesamt: 60 eingetopfte Fichtenpflanzen

4.32 Versuchsdurchführung

4.321 Versuchsboden

Der Versuchsboden stammt aus dem Forstlichen Versuchsgarten Grafrath. Es handelt sich um einen sandigen Lehm mit

einem pH-Wert von 7,6. Wir versetzten diesen Boden mit annähernd neutralem pH-Wert aus folgendem Grund: Bei stark sauren Böden ist eine starke Wirkung des Fluorids auf die Gesundheit der Pflanzen zu erwarten; tritt diese Wirkung aber auch bei neutralen Böden ein?

4.322 Pflanzenmaterial

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir wie bei Versuch I dreijährige Fichtenpflanzen, die im Versuchsgarten Grafrath auf einheitlichem Boden gewachsen waren. Die Fichtenpflanzen befanden sich in durchlöchernten Blumentöpfen. Sie wurden im Spätherbst 1959 mit dem Topf aus der Erde genommen und in das Gewächshaus gebracht. Um ein einheitliches Nährmedium für alle Pflanzen zu erhalten, vermischten wir den Boden sehr gut und verteilten ihn auf die einzelnen Topfgefäße. Nach dem Eintopfen gossen wir die Pflanzen in regelmäßigen Zeitabständen (im Winter in größeren, im Sommer in entsprechend kürzeren Abständen). Für den Versuch wählten wir aus einer größeren Zahl 60 gleichmäßig gewachsene, gesund aussehende Pflanzen aus.

4.323 Düngung und Fluorzugabe

Als Stickstoff-, Phosphor- und Kaliumquelle verwendeten wir "Nitrophoska blau" der Badischen Anilin- und Sodafabriken - Ludwigshafen mit 12 % N, 12 % P_2O_5 und 20 % K_2O . Die NPK-Düngung setzten wir in vier Versuchsreihen an (Reihe 1 ohne NPK, Reihe 2 mit 0,1 g NPK, Reihe 3 mit 0,3 g NPK und Reihe 4 mit 0,5 g NPK je Topf).

Das Fluor wird dem Boden in Form von Natriumfluorid (NaF) zugegeben. Als Abstufung wählten wir 0 g NaF (Vergleichsbasis), 50 mg NaF, 250 mg NaF, 500 mg NaF und 1000 mg NaF pro Gefäß. Eine starke Abstufung war notwendig, da nicht bekannt war, in welchen Mengen Natriumfluorid bei Fichten in Erdkultur wirksam ist.

Um den Einfluß des Fluorids auf die jungen Fichtenpflanzen genauer beobachten zu können, wählten wir als Beginn der Fluorzugabe die Zeit vor dem Austreiben der Knospen. Die Na-

triumfluoridmengen wurden den einzelnen Pflanzen zweimal, im Abstand von vier Wochen - am 26.2.60 und am 25.3.60 - gegeben.

Die NPK-Mengen wurden dem Boden der einzelnen Pflanze einmalig, bei Versuchsbeginn, zugeführt. Die NPK-Gaben wurden mit der Versuchserde gründlich durchmischt.

4.324 Analysenmethoden

Zur Beurteilung der Fluorid- und NPK-Wirkung führten wir die unter 4.224 angeführten Untersuchungen durch:

Bestimmung des pH-Wertes des Versuchsbodens bei Beginn und Ende des Versuches;

Sichtbare Symptome;

Bestimmung des Frischgewichtes der jungen Nadeln (Jahrgang 1960);

Bestimmung des Trockengewichtes der jungen Nadeln;

Bestimmung des Verhältnisses Chlorophyll a/Chlorophyll b in den jungen Nadeln;

Bestimmung des F-Gehaltes in den jungen Nadeln;

Bestimmung des F-Gehaltes in den Wurzeln der Pflanzen; hinzu kommen bei diesem Düngungsversuch noch die folgenden Untersuchungen:

Bestimmung des N-Gehaltes in den jungen Nadeln:

Die Stickstoffgehalte der jungen Nadeln wurden durch Kjeldahl-Aufschluß und anschließende maßanalytische Bestimmung ermittelt;

Bestimmung des P-Gehaltes in den jungen Nadeln:

Den Phosphorgehalt der jungen Nadeln bestimmten wir nach der Vanadat-Molybdat-Methode.

4.33 Versuchsergebnisse

Der Versuch wurde Ende Juli 1960 abgeschlossen.

Bestimmung des pH-Wertes des Versuchsbodens:

pH-Wert (KCl) bei Versuchsbeginn: 7,60

pH-Wert (KCl) bei Versuchsende: zwischen 7,35 und 7,60;

Durch die NaF-Zugabe und die NPK-Düngung treten nur geringfügige Verschiebungen in den pH-Werten der Böden der einzelnen Versuchsglieder auf.

Sichtbare Symptome:

Die Wirkungen der Fluoridkonzentrationen im Gefäßversuch mit sandigem Lehm Boden auf das Wachstum der jungen Fichtenzpflanzen sind bei weitem nicht so ausgeprägt, wie im Düngungsversuch I bei Sandkultur. Um ein einigermaßen klares Bild dieser Fluoridwirkungen geben zu können, mußten wir abwarten, bis die Jungtriebe der einzelnen Pflanzen ihr Wachstum beendet hatten. Aus diesem Grunde konnte erst nach einer fünfmonatigen Wirkungsdauer (Ende Juli 1960) ein Überblick über die während des Versuches aufgetretenen sichtbaren Unterschiede zwischen den einzelnen Fluoridkonzentrationsstufen gegeben werden.

Gruppe A: ohne Natriumfluorid:

Sämtliche Pflanzen der Gruppe A zeigen nach 5-monatiger Versuchsdauer ein gesundes Aussehen. Die Pflanzen haben voll ausgetrieben. Die jungen Triebe sind normal grün und frisch. Visuelle Unterschiede sind an den Pflanzen mit unterschiedlicher NPK-Düngung nicht feststellbar.

Gruppe B: 2 x 50 mg NaF pro Gefäß:

Die Pflanzen der Gruppe B zeigen keine Unterschiede gegenüber den Pflanzen der Gruppe A. Die Pflanzen trieben gleichmäßig aus; die jungen Triebe entwickelten sich gut und besitzen normale grüne Färbung. Die Länge der jungen Nadeln ist normal. Hinsichtlich der NPK-Düngung zeigen sich auch hier keine Abstufungen.

Gruppe C: 2 x 250 mg NaF pro Gefäß:

Alle Pflanzen der Gruppe C trieben normal aus. Das Wachstum der Jungtriebe von 2 Pflanzen kommt vorzeitig zum Stillstand. Jedoch zeigen alle Jungtriebe eine normale frische grüne Färbung. Die Nadeln der jungen Triebe sind mit Ausnahme derer von

2 Pflanzen normal. Die Nadeln an den jungen Trieben dieser Pflanzen stehen sehr dicht und sind wesentlich kürzer als die der übrigen Pflanzen der gleichen Gruppe. Auch hier ist keine sichtbare Wirkung der unterschiedlichen NPK-Düngung erkennbar.

Gruppe D: 2 x 500 mg NaF pro Gefäß:

Bei den Pflanzen der Gruppe D treiben die Knospen nur zögernd aus. Das Wachstum der Jungtriebe ist recht unterschiedlich. Die Jungtriebe der Pflanzen mit 100 mg NPK erreichen normale Länge mit guter gleichmäßiger grüner Benadelung; dies ist mit Ausnahme einer Pflanze auch bei der Düngungsstufe mit 300 mg NPK der Fall. Im Gegensatz hierzu kommt das Wachstum der Jungtriebe bei den Pflanzen ohne NPK- und bei den Pflanzen mit 500 mg NPK-Düngung vorzeitig zum Stillstand. Die jungen Triebe dieser Pflanzen sind im Durchschnitt wesentlich kürzer als die Triebe der übrigen Pflanzen der gleichen Gruppe. An den Jungtrieben von 2 Pflanzen traten schwache Verfärbungen einzelner Nadelgruppen ein. An einem frischen jungen Trieb sind meist nur einzelne Nadelgruppen geschädigt, während die übrigen normal grün sind.

Gruppe E: 2 x 1000 mg NaF pro Gefäß:

In dieser Gruppe wird die Wirkung des Fluorids deutlich erkennbar. Bei allen Pflanzen ist das Austreiben stark gehemmt. Fast die Hälfte aller Knospen treiben nicht aus. Von den Pflanzen mit 100 mg NPK treiben nur einzelne wenige Knospen des 1. Wirtels und des Gipfels aus. Bei den Pflanzen ohne NPK-Düngung treibt eine Pflanze nicht aus; 2 Pflanzen haben einzelne sehr kurze Triebe; die übrigen Pflanzen der Gruppe E mit 300 mg NPK und 500 mg NPK haben sehr kurze Triebe, deren Nadeln teilweise gelblichbraun gefärbt sind. Besonders

die Nadeln des 1. Wirtels sind auffallend geschädigt (Chlorophyllabbau), während die der unteren Wirtel weniger Schädigungen oder Ausbleichungen aufweisen. Die Nadeln der Jungtriebe der Gruppe E sind durchwegs sehr kurz. Die Braunfärbung beginnt bei den jungen Trieben an den jüngsten Nadeln (an der Spitze des Triebes).

Die vorjährigen Nadeln sind mit Ausnahme einer Pflanze bei allen Pflanzen des Düngungsversuches II normal grün und zeigen weder Verfärbungs- noch Trocknungserscheinungen.

Zusammenfassend ergibt sich nun folgendes Bild:

Die niedrigste Fluoridgabe zeigte keinen sichtbaren Einfluß. Eine Fluoridgabe von 2×500 mg NaF (Gruppe D) bewirkte ein verzögertes Austreiben der Jungtriebe; die Jungtriebe verschiedener Pflanzen waren im Durchschnitt wesentlich kürzer als die Triebe der Gruppen A, B und C; die Fluoridgabe verursachte bereits geringfügige Verfärbungen und Ausbleichungen. In der Gruppe E mit 2×1000 mg NaF wurde die Wirkung des Fluorids deutlich sichtbar. Das Austreiben aller Pflanzen war stark gehemmt, ein großer Teil der Knospen trieb nicht aus. Die Jungtriebe verschiedener Pflanzen waren gelblichbraun gefärbt und zeigten ausgeprägte Schäden.

Hinsichtlich der Wirkung der NPK-Gaben auf das Erscheinungsbild der Pflanzen läßt sich für die Gruppen A, B und C kein gesicherter Unterschied feststellen. In der Gruppe D führen die NPK-Gaben von 100 und 300 mg mit Ausnahme von einer Pflanze zu einem normalen Wachstum der Jungtriebe; im Gegensatz hierzu kommt das Wachstum der Jungtriebe bei den Pflanzen ohne NPK- und mit 500 mg NPK-Düngung vorzeitig zum Stillstand. Bei 500 mg NPK treten auch schwache Verfärbungen an einzelnen Nadelgruppen der Jungtriebe ein. Eine NPK-Gabe von 500 mg führt im Erscheinungsbild der Pflanzen bei höchster Fluoridgabe (2×1000 mg NaF) gegenüber den Pflanzen mit gleicher Fluoridgabe, aber niedriger NPK-Gaben zu gleichen Schadsymptomen.

Frischgewicht der jungen Fichtennadeln

(Nadeln des Jahrganges 1960)

Die Frischgewichte der jungen Fichtennadeln sind in Abb. 16 dargestellt.

Mit steigenden NaF-Gaben sinkt das Frischgewicht der Nadeln ab. Mit 500 mg NaF treten bereits deutliche Rückgänge im Nadelfrischgewicht auf. Bei 1000 mg NaF-Zugabe konnten die Nadelgewichte nicht mehr bestimmt werden, da hier ein grosser Teil der Knospen nicht ausgetrieben hatte, also keine Nadeln erzeugt wurden. Ein Einfluss der NPK-Düngung auf das Nadelfrischgewicht ist nicht mit Sicherheit festzustellen.

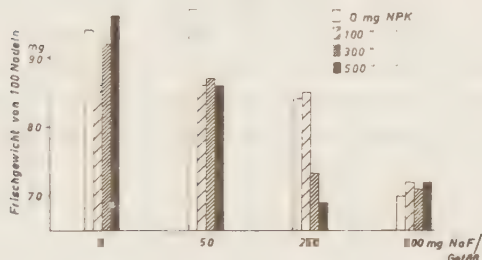


Abb. 16

Frischgewicht der Fichtennadeln in Abhängigkeit von NaF- und NPK-Gaben

Trockengewicht der jungen Fichtennadeln

(Nadeln des Jahrganges 1960)

Die Trockengewichte der jungen Fichtennadeln sind aus Abb. 17 zu ersehen.

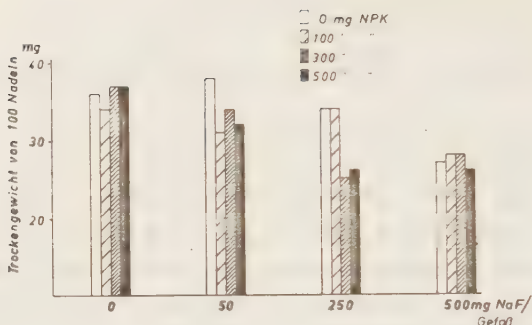


Abb. 17

Trockengewicht der Fichtennadeln in Abhängigkeit von NaF- und NPK-Gaben

In gleicher Weise wie beim Frischgewicht, jedoch nicht so stark abgestuft bei der 500 mg NaF-Gabe, verringert sich mit steigenden NaF-Gaben das Nadel Trockengewicht. Höhere NPK-Gaben bewirken bereits bei 250 mg NaF einen Rückgang des Nadel Trockengewichtes auf Werte, die - ohne NPK-Gaben - erstmals bei 500 mg NaF auftreten.

Das Frisch- und Trockengewicht der jungen Fichtennadeln erfährt durch 2 x 50 mg NaF ohne Nitrophoska-Düngung eine geringe Erhöhung; das deckt sich gut mit den Ergebnissen von GISIGER (1931). Frisch- und Trockengewicht sinken mit steigenden Fluoridgaben. Das mit steigenden Fluoridgaben stark absinkende Frischgewicht zeigt, daß es auch hier wie beim Düngungsversuch I zu Störungen in der Wasserversorgung kommt. Während die mittlere und höhere NPK-Gabe die negative Wirkung des Fluorids noch erhöht, verhindert die niedrigste NPK-Gabe bis einschließlich der Gruppe C (2 x 250 mg NaF) ein stärkeres Absinken des Frisch- und Trockengewichtes der Nadeln.

Bestimmung des Verhältnisses Chlorophyll a/Chlorophyll b
in den jungen Fichtennadeln

Das Verhältnis von Chlorophyll a/Chlorophyll b ist aus
Abb. 18 zu ersehen.

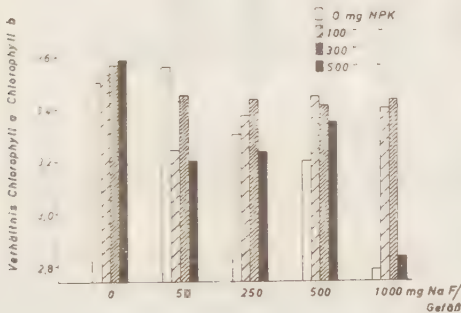


Abb. 18

Verhältnis Chlorophyll a/Chlorophyll b in
den jungen Fichtennadeln in Abhängigkeit
von NaF- und NPK-Gaben

Das Verhältnis Chlorophyll a/Chlorophyll b erfährt an-
fänglich (2 x 50 mg NaF) ebenfalls eine Erhöhung, um dann
mit steigenden Fluoridgaben (ohne NPK) stark abzusinken. Die
niedere und mittlere NPK-Gabe verhindert bis einschließlich
Gruppe E (höchste Fluoridgaben) ein starkes Absinken des
Verhältnisses Chlorophyll a/Chlorophyll b.

Bestimmung des Fluorgehaltes in den jungen Nadeln
(Nadeln des Jahrganges 1960)

Die Fluor-Werte der Fichtennadeln sind in Abb. 19 darge-
stellt.

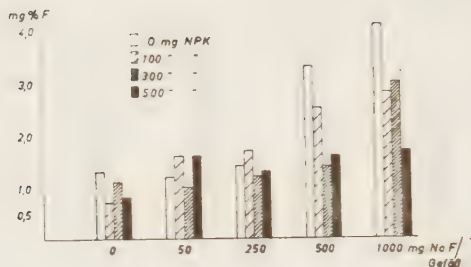


Abb. 19

Fluorgehalt der jungen Fichtennadeln
in Abhängigkeit von NaF- und NPK-Gaben

Mit steigenden NaF-Gaben erhöhen sich die Fluorgehalte der jungen Nadeln. Am ausgeprägtesten ist dies der Fall in der Versuchsreihe ohne NPK-Düngung. Die höchste NPK-Gabe verhindert einen wesentlichen Anstieg des Fluorgehaltes in den jungen Nadeln. Bei der niedrigsten Nitrophoska-Gabe ist - ähnlich wie bei der düngerfreien Versuchsreihe - ein Ansteigen der Fluorwerte mit zunehmenden NaF-Gaben festzustellen.

Bestimmung des Fluorgehaltes in den Wurzeln der Versuchspflanzen

Abb. 20 zeigt den Fluorgehalt der Wurzeln nach gestaffelten NaF-Gaben.

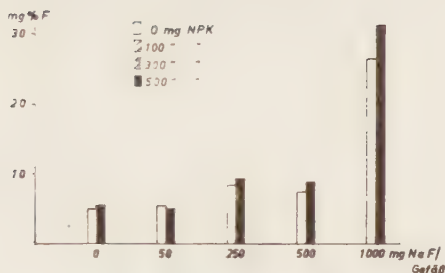


Abb. 20

Fluorgehalt der Wurzeln in Abhängigkeit von NaF- und NPK-Gaben

Die Fluorbestimmung in den Wurzeln wurde nur bei 2 Versuchsreihen (ohne NPK-Düngung und 500 mg NPK) durchgeführt. Mit steigenden Fluoridgaben tritt hier eine Anreicherung von Fluor in den Wurzeln ein, besonders stark nach einer NaF-Gabe von 2×1000 mg je Topf. Die Pflanzen mit 500 mg NPK-Düngung unterscheiden sich im Fluorgehalt der Wurzeln nicht wesentlich von denen ohne NPK-Düngung.

Vergleicht man die Fluorgehalte der Nadeln des Düngungsversuches I mit denen des Düngungsversuches II, so kann man feststellen, daß für beide der Beginn der sichtbaren Schädigung etwa mit dem entscheidenden Anstieg des Fluorgehaltes der Nadeln übereinstimmt. Der Fluorgehalt der Nadeln von Pflanzen mit sichtbaren Schädigungen liegt sowohl im Düngungsversuch I wie auch im Düngungsversuch II in der Größenordnung von 4 mg % F. Nach Untersuchungen von E. ROHMEDER (unveröffentl. Gutachten über Fluorschäden in Bayern - 1954) und W. MERZ (1960) wurden in Fluorrauchschadensgebieten zwischen 10 und 100 mg % F (und auch darüber!) in den Fichtennadeln gefunden.

Bestimmung des N-Gehaltes in den jungen Nadeln
(Fichtennadeln des Jahrganges 1960)

Die N-Gehalte der jungen Fichtennadeln sind aus Abb. 21 zu ersehen.

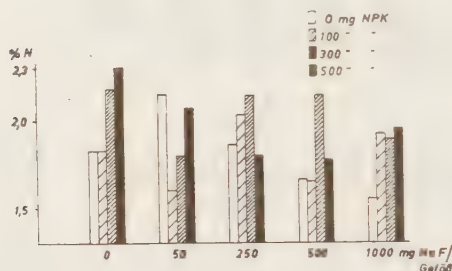


Abb. 21

N-Gehalt der jungen Fichtennadeln in
Abhängigkeit von NaF- und NPK-Gaben

Ohne NaF-Gabe ist die Wirkung der NPK-Düngung auf den N-Gehalt der Nadeln deutlich erkennbar. Mit zunehmenden NaF-Gaben verringert sich der N-Gehalt, besonders deutlich bei den ungedüngten und den mit 500 mg NPK gedüngten Pflanzen.

Bestimmung des P-Gehaltes in den jungen Nadeln
(Fichtennadeln des Jahrganges 1960)

In Abb. 22 ist der P-Gehalt der jungen Fichtennadeln in Abhängigkeit von unterschiedlichen NaF- und NPK-Gaben dargestellt.

Steigende NPK-Zugabe führt - ohne NaF-Zugabe - zu einem Ansteigen des P-Gehaltes in den jungen Nadeln. Der P-Gehalt erfährt durch niedrige und mittlere NPK-Gaben bei 2 x 50 mg NaF eine schwache Erhöhung. Das durch NaF-Zugabe zu erwar-

tenie Absinken des P-Gehaltes wird durch die NPK-Düngung wenigstens teilweise ausgeglichen.

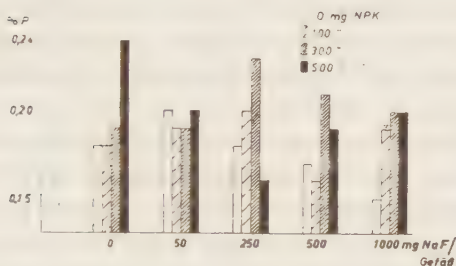


Abb. 22

P-Gehalt der jungen Fichtennadeln in Abhängigkeit von NaF- und NPK-Gaben

Zu erwähnen ist noch eine allgemeine Beobachtung:
Die durch Fluoridzugabe (in Form von NaF) zum Nährmedium erzeugten Verfärbungen der Fichtennadeln glichen im wesentlichen den Verfärbungen, die durch Begasung mit HF (Fluorwasserstoff) an den jungen Nadeln von Fichtenpflanzen hervorgerufen werden.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Im Ruhrgebiet wurden 26 phänotypisch relativ rauchresistente Fichten und 14 ebensolche Kiefern in SO_2 -Rauchschadensgebieten ausgesucht.
In Töging/Bayern wurden 10 phänotypisch gegen Fluorabgase relativ resistente Fichten ausgelesen.
Von sämtlichen ausgewählten Bäumen wurden Pflropfreiser gewonnen und diese auf normale Unterlagen gepfropft.
2. Zur Klärung der Frage, ob die phänotypisch rauchresistenten Bäume auf erblicher Grundlage höhere Widerstandskraft gegen verunreinigte Luft besitzen, wurde ein Begasungskasten entwickelt, der es ermöglicht, gleichzeitig 6 und mehr eingetopfte jüngere Forstpflanzen längere Zeit einer genau einstellbaren Konzentration eines Gases oder Gasgemisches auszusetzen. Der Begasungskasten hat ein ^{reines} Volumen von $1,5 \text{ m}^3$. Durch ein Absauggebläse kann das gesamte Luftvolumen alle $1 \frac{1}{2}$ min. erneuert werden. Temperatur und Licht können für den Pflanzenwuchs günstig gestaltet werden. Die neu entwickelte Apparatur ermöglichte es, zuerst die niedrigsten Konzentrationen zu ermitteln, bei denen an den Pflanzen noch keine sichtbaren Schäden entstehen; anschließend wurden die Konzentrationen erhöht, um vergleichend für normale und resistente Fichten die zu ertragende Grenzkonzentration zu ermitteln.
3. Die niedrigen SO_2 -Konzentrationen in der Begasungsluft, wie sie für die Begasungsversuche zur Klärung der Resistenzfrage nötig sind, lassen sich mit Hilfe des "Ionoflux"-Gerätes mit großer Genauigkeit über längere Zeiträume messen.
4. Der Fluorwasserstoffgehalt in der Begasungsluft, deren Volumen mittels einer Gasuhr gemessen wird, läßt sich durch Absorption in verdünnter Natronlauge und anschließende photometrische Bestimmung ermitteln.

5. Die Begasungsversuche ergeben für Schwefeldioxyd eine Grenzkonzentration, die für Fichtenjungpflanzen zwischen 0,5 und 1,0 mg SO₂/m³ Luft liegt; für Fluorwasserstoff liegt die Grenzkonzentration zwischen 0,015 und 0,025 mg HF/m³ Luft.
Diese Werte erhöhen sich im Winter erheblich, weil die Assimilation zu dieser Jahreszeit wesentlich geringer ist.
6. Fichtenpfropflinge, deren Reiser von resistenten Fichten aus Rauchschadensgebieten stammten, erwiesen sich im Begasungsversuch sowohl gegenüber SO₂ als auch gegenüber HF als wesentlich widerstandsfähiger als "normale" Pflöplfinge und dreijährige Saatfichten.
7. Die Widerstandsfähigkeit junger Fichtenpflanzen gegenüber HF-Begasung läßt sich durch Stickstoffdüngung erhöhen. Andererseits erlitten durch Fluorid-Zugabe (in Form von NaF) geschwächte Fichtenpflanzen stärkere Schädigungen und zu einem viel früheren Zeitpunkt als nicht fluoridversorgte.
8. Der Sulfatschwefel- und Fluorgehalt von Fichten- und Kiefernadeln aus rauchfreien Gebieten liegt viel niedriger als der von vergleichbaren Fichten und Kiefern aus rauchbeeinflußten Gebieten.
9. Phänotypisch resistente und benachbarte geschädigte Fichten und Kiefern in Rauchschadensgebieten unterscheiden sich wesentlich in ihrem Sulfatschwefelgehalt der Nadeln. Die geschädigten Bäume (außer diejenigen mit akuten Ätزشäden) weisen in ihren Nadeln durchwegs 1,5 bis 2 mal höhere Sulfatschwefelwerte auf als die phänotypisch resistenten Pflanzen.
10. In einem Düngungsversuch wurde der Einfluß von NaF auf das Wachstum von jungen Fichtenpflanzen in Sandkultur beobachtet: Bereits niedrige Fluorgaben (5 mg NaF/l Nährlösung) führen zu einer Wachstumshemmung; höhere Fluorgaben erweisen sich als sehr schädlich.

11. In einem zweiten Düngungsversuch wurde der Einfluß von NaF auf junge Fichtenpflanzen in normalem Boden bei unterschiedlicher NPK-Düngung (Nitrophoska) untersucht. Im sandigen Lehmboden schädigen erst sehr hohe NaF-Gaben; höhere NPK-Gaben vermindern das Schadensausmaß.

6. Literaturverzeichnis

- ADAMS, D.F., u. R.K. KOPPE : Automatic atmospheric fluoride pollutant analyzer.
Analyt. Chem. 31, 1249 - 1254 (1959)
- ANONYM : Über die Einwirkung des Rauches der Silberhütten auf die Waldbäume und den Forstbetrieb.
Allg. Forst- u. Jagdz. 11, 132 - 140 (1845)
- BALKS, R.: Die Untersuchung von Rauchschäden. In: Handbuch der landw. Versuchs- u. Untersuchungsmethodik (Methodenbuch), Bd. 16, S. 96 - 99.
Radebeul und Berlin, 1953.
- BARLOW, E.: Untersuchungen über die genaue Bestimmung des Schwefels in Pflanzensubstanzen und anderen organischen Stoffen.
J. Landwirtsch. 38, 289 - 313 (1903)
- BAUER, A.: Die Konstanz des Chlorophyllgehaltes bei Laubblättern im Laufe eines Tages.
Planta 51, 84 - 98 (1958)
- BAUMEISTER, W., u. H.BURGHARDT : Die Bedeutung der Elemente Zink und Fluor für das Pflanzenwachstum.
Forschungsber. d. Wirtschafts- u. Verkehrsministerium Nordrhein-Westfalen 388, 17 - 38 (1957)
- BAUMEISTER, W. : Hauptnährstoffe. 2. Schwefel. In: Handbuch der Pflanzenphysiologie, Bd. 4, S. 492 - 502.
Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.
- BIELFELDT, K.: Beiträge zur Bestimmung kleiner Mengen Fluor.
Dissertation Mainz, 1954
- BREDEMANN, G.: Biochemie und Physiologie des Fluors und der industriellen Fluor-Rauchschäden.
Berlin, 1951 u. 1956
- BREDEMANN, G. u. H.RADELOFF : Rauchschäden durch schweflige-saure Abgase und ihre Erkennung.
Phytopathol. Zeitschr. 5, 179 - 194 (1933 a)
- BREDEMANN, G. u. H. RADELOFF : Zur Diagnose von Fluor-Rauchschäden.
Phytopathol. Zeitschr. 5, 195 - 206 (1933 b)
- BRENNAN, E.G., I.A. LEONE, u. R.H. DAINES : Fluorine toxicity in tomato as modified by alterations in the nitrogen, calcium, and phosphorus nutrition of the plant.
Plant Physiol. 25, 736 - 747 (1950)

- BUCK, M. : Methoden zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen SO_2 und HF in der Außenluft.
Berichte aus der Landesanstalt für Bodennutzungsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, Bochum, 1960, S. 99 - 118;
- Eine Methode zur raschen photometrischen oder titrimetrischen Gesamtschwefelbestimmung in biologischem Material.
Z. analyt. Chem. 184, 427 - 434 (1961)
- BURSCHE, E.M. : Vegetationsschäden durch Fluor.
Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 10, 39 - 83 (1955)
- COMPTON, O.C., u. L.R. REMMERT : in: Gas damage to plants.
Ann. Rev. Plant Physiol. 2, 293 - 322 (1951)
- DAHMEN, H. : Die Anwendungsmöglichkeit der chemischen Luft- und Pflanzenanalyse zur Beurteilung industrieller Immissionen.
Dissertation Aachen, 1959
- DAINES, R.H., I.A. LEONE, u. E.G. BRENNAN : The effect of fluorine on plants as determined by soil nutrition and fumigation studies.
Air Pollution, Proc.U.S. Techn. Confer. on Air Pollution, S. 97 - 105, New York, Toronto, London, 1952.
- DÖRRIES, W. : Sind Fleckenbildungen und Verfärbungen an Blattorganen für die Rauchwirkung charakteristisch?
Kl. Mitt. f.d. Mitglieder d. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 8, 181 - 188 (1932)
- ERDMANN, L.W. : The sulphur content of rain water.
Soil Sci. 14, 363 - 367 (1922)
- FREYTAG, M. : Über den Einfluß des Zinkoxyds und seiner Verbindungen auf die Vegetation.
Mitteilungen der königl. landwirtsch. Akademie Poppelsdorf 1, 82 - 99 (1868)
- GARBER, K. : Neuere Literatur über Rauch-, Staub- und Abgas-schäden.
Angew. Bot. 34, 65 - 103 (1960)

GARBER, K. : Pflanze und Fluor.

Qualitas Plantarum et Materiae Vegetabiles 9, 33 - 44
(1962)

GERICKE, S. u. B. KURMIES : Fluorgehalt und Fluoraufnahme
von Kulturpflanzen.

Die Phosphorsäure 15, 50 - 63 (1955)

GISIGER, L. : Zur Kenntnis des Fluorions. Seine mikrochemische
Bestimmung und seine Wirkung auf Pflanzen.

Dissertation E.T.H. Zürich, 1931

GISIGER, L. : Die Fluorschäden im Gebiet von Rheinfelden
und Möhlin.

Mitt. f. d. Schweizer Landwirtsch. 3, 81 - 91 (1955)

GRAEVES, J.E., u. W. GARDNER : Is sulfur a limiting factor
of crop production in some Utah soils?

Soil Sci. 27, 445 - 457 (1929)

GRASSNER, F., u. F. ABRAHAMCZIK : Fortschritte in der Mikro-
chemie.

Die Chemie 55, 299 - 305, 312 - 318 (1942)

GRIFFIN, S.W., u. B.B. BAYLES : Some effects of fluorine fumes
on vegetation.

Air Pollution, Proc. U.S. Techn. Confer. on Air Polluti-
on, S. 106 - 115, New York, Toronto, London, 1952

GUDERIAN, R. : Ergebnisse aus dem Freilandversuch Biersdorf/
Sieg zur Ermittlung von SO₂-Wirkungen auf die Vegeta-
tion. Staub 21, 60 - 61 (1961)

HASELHOFF, E. u. G. LINDAU : Die Beschädigung der Vegetation
durch Rauch.

Leipzig, 1903

HASELHOFF, E. : Grundzüge der Rauchsadenskunde.

Berlin, 1932

HASELHOFF, E., G. BREDEMANN, u. W. HASELHOFF : Entstehung, Er-
kennung und Beurteilung von Rauchsäden. Berlin, 1932

HAUT, van H. : Die Analyse von SO₂-Wirkung auf Pflanzen im
Laboratoriumsversuch.

Staub 21, 52 - 56 (1961)

- HAUT, van H., u. H. STRATMANN : Experimentelle Untersuchungen
über die Wirkung von SO_2 auf die Vegetation.
Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen
Nr. 884, 1960;
- HEILING, A.: Untersuchungen über den Einfluß gasförmiger Luft-
verunreinigungen auf die pflanzliche Transpiration
nebst einigen Voruntersuchungen zur üblichen Methodik
der Transpirationsbestimmungen.
Phytopathol. Zeitschr. 5, 435 - 492 (1933)
- HEILINGÖTTER, R. : Die chemischen Untersuchungsmethoden des
Luftsäureschädenexperten.
Chemiker-Zeitung, Cöthen, 51, 429 - 430 (1927)
- HERNLER, F., u. R. PFENNINGBERGER : Mikrohalogenbestimmung -
Fluor und Chlor.
Sammelreferat Mikrochemie 25, 267 - 348 (1938)
- HÖLTE, W. : Über Fluorschäden an landwirtschaftlichen und
gartenbaulichen Gewächsen durch Düngemittelfabriken.
Berichte aus der Landesanstalt für Bodennutzungsschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen, Bochum 1960, S. 43 - 62;
- HURD-KARRER, A.: Comparative fluorine uptake by plants in
limed and unlimed soils.
Soil Sci. 70, 153 - 159 (1950)
- JAHN-DEESBACH, W. : Über die Beziehungen zwischen Fluor und
Phosphorsäure in verschiedenen Böden.
Die Phosphorsäure 19, 132 - 140 (1959)
- JUNG, W.: Pflanzenphysiologische Untersuchungen über die
Einwirkung von Fluor auf Phosphate.
Die Phosphorsäure 13, 101 - 116 (1953)
- JUNGE, H. : Zur Bestimmung des Gesamtschwefels in der Pflanzen-
substanz.
Bodenkde. u. Pflanzenernährg. 19, 346 - 355 (1940)
- KATZ, M. : Sulfur dioxide in the atmosphere and its relation
to plant life.
Industr. Engng. Chem. 41, 2450 - 2465 (1949)
- KATZ, M. : The effect of sulfur dioxide on conifers.
Air Pollution, Proc. U.S. Techn. Confer. on Air Pollu-
tion, S. 84 - 96, New York, Toronto, London, 1952.

- KELLER, H. : Beiträge zur Erfassung der SO₂-Schäden an Nadelhölzern.
Forstwissenschaftl. Forschungen, Heft 10, 1958;
- KISSER, J. : Waldbauliche Erfahrungen und Maßnahmen im Schadensbereich eines Aluminiumwerkes. In: Waldrauchschäden im rheinisch-westfälischen Industriegebiet (Bericht über die internationale Arbeitstagung forstlicher Rauchschadensverständiger vom 6. - 8.10.1959)
Bochum, 1960
- KRÜGER, E. : Die Verhütung von Rauchschäden als pflanzenzüchterisches Problem.
Die Bergakademie, Freiburger Forschungshefte, Heft 2, Ausgabe C, Nr. 1, S. 21 - 23 (1951)
- KRÜGER, E. : Pflanzenwuchs auf industriellem Ödland.
Bergakademie 7, 291 - 292 (1952)
- KRUSCHWITZ, H. : Studien über individual-spezifische Rauchhärte an Kiefer im Rauchschadengebiet Rudolstadt-Schwarza.
Diplomarbeit Tharandt, 1957
- KURTENACKER, A., A. TROFINOW, u. A. EICHLER : Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie, II. Fluor.
Z. analyt. Chem. 133, 283 - 294 (1951)
- MAGILL, P.L., F.R. HOLDEN, u. CH. ACKLEY : Air Pollution Handbook.
New York, Toronto, London, London, 1956
- MASSEY, L.M. : Similarities between disease symptoms and chemically induced injury to plants.
Air pollution, Proc. U.S. Techn. Conf. on Air pollution, S. 48 - 52, New York, Toronto, London, 1952.
- MAVRODINEANU, R., u. R.R. COE : Improved apparatus and procedures for sampling and analyzing air for fluorides.
Contr. Boyce Thoms. Inst. 18, 173 - 180 (1955)
- MAVRODINEANU, R. : A methode of fumigation plants with hydrofluoric or hydrofluosilic acid. Using atomization and thermal action.
Contr. Boyce Thoms. Inst. 18, 17 - 20 (1954)

- McCABE, L.C. : Air pollution.
New York, Toronto, London, 1952
- McINTIRE, W., S. WINTERBERG, L. CLEMENTS, u. H. DUNHAM :
The effects of calcium fluoride incorporations upon
plant growth, fluorine and phosphorus uptake, and
soil pH.
Soil Sci. 63, 195 - 207 (1947)
- McKENNA, F. : Analytische Methoden zum Nachweis von Fluor
und Fluoriden.
Nucleonics 8, 24 - 33 (1951), 9, 40 - 49 (1951)
- MERZ, W. : Zur Feststellung von Fluorschäden. In: Waldrauch-
schäden im rheinisch-westfälischen Industriegebiet
(Bericht über die internationale Arbeitstagung forst-
licher Rauchschadensverständiger vom 6. - 8.10.1959)
Bochum, 1960
- MILLER, V.L., F. JOHNSON, u. D.F. ALLMENDINGER : Fluorine
analysis of italian prune foliage affected by margi-
nal scorch.
Phytopathology 38, 30 - 37 (1948)
- MILLER, V.L. : The effect of atmospheric fluoride on
Washington agriculture.
Air pollution, Proc. U.S. Techn. Confer. on Air
Pollution, S. 116 - 122, New York, Toronto, London, 1952
- NEGER, F.W., u. G. LAKON : Studien über den Einfluß von Ab-
gasen auf die Lebensfunktionen der Bäume.
Mitt. aus der Kgl. Sächs. Forstl. Versuchsanstalt
zu Tharandt 1, 177 - 233 (1914)
- NEGER, F. W. : Über die Ursachen der für akute Rauchschäden
charakteristischen Fleckenbildung bei Laubblättern.
Ber.d.Dt. Bot. Ges. 34, 386 - 392 (1916 a)
- NEGER, F. W. : Die Rolle des Lichts und des Chlorophylls
bei der Entstehung von Rauchschäden an grünen Pflanzen.
Ztsch. f. Forst- u. Jagdwesen 48, 624 - 635 (1916 b)
- NEGER, F.W. : Ein neues, untrügliches Merkmal für Rauch-
schäden bei Laubbölzern.
Angew. Bot. 1, 129 - 138 (1919)

- NEMEC, A. : Studien über Rauchschäden an den Waldkulturen
in der Umgebung von Papierfabriken.
Sbornik Ceskolovenske Akademie Zemedelskych
Ved Lesnictvi 3, 33 - 58 (1957)
- PELZ, E. : Studien über eine individual-spezifische
Resistenz von Fichte in einem Rauchschadensgebiet
mit typischen SO₂-Schäden.
Dipl.-Arbeit Tharandt, 1955
- PELZ, E. : Gasformige Verunreinigungen und Holzartenwahl
in Gebieten mit Industrierauchschäden.
Forst und Jagd 6, 347 - 349 (1956)
- PELZ, E. : Beobachtungen zur Rauchhärte der Kiefer.
Allgem. Forstzeit. 13, 603 - 606 (1958)
- PFAFF, C. : Über Lysimeterversuche.
Forschungsdienst, Sonderheft 6, 102 - 114 (1937)
- RIPPEL, A. : Zur Kenntnis des Schwefelkreislaufes im Boden.
J. Landw. 76, 1 - 10 (1928)
- ROHMEDER, E. : Erreichtes und Erreichbares in der forst-
lichen Resistenzzüchtung.
Allgem. Forstzeit. 9, 530 - 535 (1954)
- ROHMEDER, E. : unveröffentlichtes Gutachten über Fluor-
schäden in Bayern - 1954.
- ROHMEDER, E. u. H. SCHÖNBACH : Genetik und Zuchtung der
Waldbäume.
Hamburg und Berlin, 1959
- ROHMEDER, E., W. MERZ, u. A. SCHÖNBORN : Zuchtung von gegen
Industrieabgase relativ resistenten Fichten- und
Kiefernsorten.
Forstwiss. Zentralbl. 81, 321 - 332 (1962)
- SCHARRER, K., u. W. SCHROPP : Die Wirkung des Fluorions
auf Keimung und Jugendwachstum einiger Kulturpflanzen.
Landw. Versuchsstat., Berlin, 114, 203 - 214 (1932)
- SCHARRER, K., u. H. FAST : Untersuchungen über die dem
Boden durch die Niederschläge zugeführten Pflanzen-
nährstoffe.
Z. Pflanzenernährg., Düngg. u. Bodenkde. 55, 97 - 106
(1951)

- SCHARRER, K., u. J. JUNG : Zur Bestimmung des Gesamt-, Protein- und Sulfatschwefels im pflanzlichen Futtermittel.
Z. f. Tierernährung u. Futtermittelkde. 10, 25 - 31 (1955)
- SCHARRER, K. : Biochemie der Spurenelemente.
Berlin und Hamburg, 1955
- SCHMIDT, H.J. : Die Bedeutung des Fluors in der Pflanzenphysiologie.
Naturw. Rundsch. 5, 293 - 294 (1952)
- SCHRÖDER, v. J. : Die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Pflanzen.
Die landwirtschaftl. Versuchsstationen 15, 321 (1872)
- SCHRÖDER, v. J. u. C. REUSS : Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Hüttenrauchschäden.
Berlin, 1883
- SCHRÖDER, v. J., u. W. SCHMITZ-DUMONT : Neue Beiträge zur Rauchfrage.
Tharandter Forstl. Jahrb. 46, 1 - 50 (1896)
- SORAUER, P. : Die mikroskopische Analyse rauchbeschädigter Pflanzen.
Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden Heft 7, Berlin 1911
- STÖCKHARDT, J.A. : Über die Einwirkung des Rauches der Silberhütten auf die benachbarte Vegetation usf.
Polytechn. Centralbl. 16, 257 - 278 (1850)
- STÖCKHARDT, J.A. : Untersuchungen über die schädliche Einwirkung des Hütten- und Steinkohlenrauches auf das Wachstum der Pflanzen, insbesondere der Fichte und Tanne.
Tharandter Forstl. Jahrb. 21, 218 - 254 (1871)
- STOKLASA, J. : Die Beschädigung der Vegetation durch Rauchgase und Fabrikexhalationen.
Berlin und Wien, 1923
- STREBEL, O. : Mineralstoffernährung und Wuchsleistung von Fichtenbeständen (Picea Abies) in Bayern.
Forstw. Zentralbl. 79, 17 - 42 (1960)

- THEMLITZ, R. : Die individuelle Schwankung des Schwefelgehaltes gesunder und rauchkranker Kiefern und seine Beziehung zum Gehalt an den übrigen Hauptnährstoffen.
Allg. Forst- u. Jagdzeitg. 131, 261 - 264 (1960)
- TIEGS, E. : Rauchschäden. In: Handbuch der Pflanzenkrankheiten, 6. Aufl. Bd. I, 2. Teil, S. 243 - 309.
Berlin, 1934
- THOMAS, M.D., u. G.R. HILL : Relation of sulphur dioxide in the atmosphere to photosynthesis and respiration of Alfalfa.
Plant Physiol. 12, 309 - 383 (1937)
- THOMAS, M.D., R.H. HENDRICKS, u. G.R. HILL : Some chemical reactions of sulphur dioxide after absorption by Alfalfa and Sugar Beets.
Plant Physiol. 19, 212 - 226 (1944)
- THOMAS, M.D., R.H. HENDRICKS, u. G.R. HILL : Sulfur content of vegetation.
Soil Sci. 70, 9 - 18 (1950 a)
- THOMAS, M.D., R.H. HENDRICKS, u. G.R. HILL : Sulfur metabolism of plants. Effect of sulfur dioxide on vegetation.
Industr. Engng. Chem. 42, 2231 - 2235 (1950 b)
- THOMAS, M.D. : Gas damage to plants.
Ann. Rev. Plant Physiol. 2, 293 - 322 (1951)
- THÜMLER, R. : Einige Beiträge zur physiologischen Analyse von Rauchschäden.
Protoplasma 36, 254 - 315 (1941)
- WEHNER, O. : Untersuchungen über die chemische Beeinflussbarkeit des Assimilationsapparates.
Planta 6, 543 - 590 (1928)
- WEHRMANN, J. : Methodische Untersuchungen zur Durchführung von Nadelanalysen in Kiefernbeständen.
Forstwiss. Zentralbl. 78, 77 - 97 (1959 a)
- WEHRMANN, J. : Die Mineralstoffernährung von Kiefernbeständen (*Pinus silvestris*) in Bayern.
Forstwiss. Zentralbl. 78, 129 - 149 (1959 b)

WENTZEL, K.F. : Luftverunreinigung - Gefahr für die belebte Welt.

Allg. Forstzeitschr. 13, 597 - 598 (1958 a)

WENTZEL, K.F. : Über die Regelung eines Rauchschadensfalles in der Praxis - Diagnose und Begutachtung eines Beispiels von Fluorschäden durch eine Ziegelei.

Allg. Forstzeitschr. 13, 606 - 613 (1958 b)

WENTZEL, K.F. : Zur Bodenbeeinflussung durch industrielle Luftverunreinigungen und Düngung in Rauchschadenslagen, insbesondere mit Kalk.

Forst- u. Holzwirt 14, 178 - 182 (1959)

WIEFLER, A. : Untersuchungen über die Wirkung schwefliger Säure auf die Pflanzen.

Berlin, 1905

WIELER, A. : Pflanzenwachstum und Kalkmangel im Boden.

Untersuchungen über den Einfluß der Entkalkung des Bodens durch Hüttenrauch und über die giftige Wirkung von Metallverbindungen auf das Pflanzenwachstum.

Berlin, 1912

WILLARD, H.H., u. O.B. WINTER : Volumetric method for determination of fluorine.

Industr. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 7 - 10 (1933)

WISLICENUS, H. : Zur Beurteilung und Abwehr von Rauchschäden. Angew. Chem., H. 28, 1901;

WISLICENUS, H. : Experimentelle Rauchschäden.

Sammlung von Abhandlungen über Abgase und Rauchschäden, Heft 10, 1914;

ZAHN, R. : Wirkungen von SO₂ auf die Vegetation, Ergebnisse aus Begasungsversuchen.

Staub 21, 58 - 60 (1961)

Lebenslauf

Am 23. März 1930 wurde ich als Sohn des staatlichen Oberförsters Alfons Pavlik und seiner Ehefrau Emma, geb. Heim, in Pürten, Kreis Mühldorf am Inn geboren.

Von 1936 bis 1941 besuchte ich die Volksschule in Kaufering/Lech. 1941 trat ich in die Oberrealschule Landsberg/Lech ein, die ich 1949 mit dem Abitur abschloß.

Im Sommersemester 1950 begann ich mit dem Studium der Naturwissenschaften an der Universität München (Biologie, Chemie). An das Studium der Naturwissenschaften schloß ich ab Wintersemester 1952/53 das Studium der Chemie an, wobei ich gleichzeitig noch das Studium der Naturwissenschaften weiterführte. Im Februar 1955 legte ich das Diplomchemikervorexamen und im Juni 1957 das Diplomchemikerhauptexamen ab. Die Diplomarbeit wurde unter Leitung von Herrn Univ.Prof. Dr. G.M. Schwab am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Vom September 1957 bis Februar 1961 arbeitete ich an der Forstlichen Forschungsanstalt München unter Leitung von Herrn Univ.Prof. Dr. E. Rohmeder an der vorliegenden Arbeit.

Seit März 1961 bin ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

